
UC-NRLF
B 3 777 435

HP

JUSTUS LIEBIG'S

ANNALEN

DER

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

F. WÖHLER, H. KOPP, A. W. HOFMANN,
A. KEKULÉ,
E. ERLENMEYER, J. VOLHARD.

BAND 198.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1879.



Inhaltsanzeige des 198. Bandes.

Erstes und zweites Heft.

Drittes Heft.

JUSTUS LIEBIG'S

ANNALEN DER CHEMIE.

198. Band.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

(Eingelaufen den 18. März 1879.)

Ueber Amidodisulfobenzolsäuren;

von Dr. *O. Zander*.

Die am längsten bekannte Säure dieser Art ist die Disulfanilsäure, welche 1856 von Hofmann und Buckton *) gewonnen wurde. Später wurde die Untersuchung dieser Säuren von Drebes **) im hiesigen Laboratorium wieder aufgenommen, aber nicht zu Ende geführt und zuletzt beschrieb Heinzelmann ***) zwei hierher gehörende Verbindungen.

Ich stellte die Säuren durch Erhitzen der drei Amidosulfobenzolsäuren mit rauchender Schwefelsäure dar.

I. *Paramidodisulfobenzolsäure (Disulfanilsäure).*

In einem Glaskolben wird getrocknete Sulfanilsäure mit etwa dem gleichen Volumen nicht zu stark rauchender Schwefel-

*) Diese Annalen **100**, 164.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9, 551.

***) Diese Annalen **188**, 167 und **190**, 223.

säure 7 Stunden auf 180° erhitzt, die dicke dunkel gefärbte Masse dann in Wasser gegossen, mit Kalkhydrat neutralisirt, colirt und die abgelaufene farblose Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt; während des Eindampfens färbt sie sich roth. Nach hinlänglicher Concentration wird mit Schwefelsäure und Weingeist der Kalk gefällt, filtrirt, der Weingeist vom Filtrat abdestillirt und nach Neutralisation der Hälfte desselben mit kohlensaurem Blei die andere Hälfte hinzugefügt. Es scheidet sich beim Eindampfen schon sehr reines saures disulfanilsaures Blei ab, das zur vollständigen Reinigung noch umkrystallisirt wird.

Aus der Lösung des sauren Bleisalzes wird mit Schwefelwasserstoff das Blei entfernt, darauf zuerst auf dem Wasserbade, zuletzt über Schwefelsäure verdunstet.

Die Disulfanilsäure kann auch aus den Mutterlaugen von der Darstellung der Sulfanilsäure gewonnen werden.

Die *Disulfanilsäure* $C_6H_2(SO_3H)(SO_3H)(NH_2)$ [Ring: SO_3H oben, SO_3H rechts, NH_2 unten], $2\,H_2O$, krystallisirt bei längerem Stehen der syrupdicken rothen Lösung über Schwefelsäure in kleinen, aus röthlichen Nadeln bestehenden Warzen, löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether.

0,6022 Grm. lufttrocken lieferten bei 100° 0,0792 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	12,5	13,1.

Brom scheidet aus der wässerigen Lösung Tribromanilin (Schmelzpunkt 118,5°) ab.

Die Disulfanilsäure bildet neutrale und saure Salze, erstere sind in Wasser sehr leicht, letztere etwas weniger löslich, beide in Weingeist unlöslich.

Disulfanils. Ammonium, neutrales, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3NH_4)_2\end{cases}$, H_2O. — Kleine durchsichtige gelblich gefärbte, sechsseitige Säulen.

1,0430 Grm. lufttrocken lieferten bei 140° 0,0632 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	5,9	6,0.

Disulfanils. Ammonium, saures, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\SO_3NH_4\end{cases}$, 2 H_2O. — Grofse weifse, aus kleinen Nadeln bestehende Warzen, an der Luft sich röthlich färbend.

0,8692 Grm. lufttrocken lieferten bei 170° 0,1026 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	11,7	11,8.

Disulfanilsaures Kalium, neutrales, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3K)_2\end{cases}$, H_2O. — Sehr harte gelbliche, meist zu Krusten vereinigte Warzen.

0,9382 Grm. lufttrocken lieferten bei 200° 0,0460 H_2O.

0,5820 „ wasserfrei „ 0,3058 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	5,1	4,9
Kalium	23,8	23,5.

Disulfanilsaures Kalium, saures, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\SO_3K\end{cases}$, H_2O. — Feine weifse seideglänzende, häufig concentrisch gruppirte Nadeln. Die heifse concentrirte Lösung erstarrt in der Regel beim Erkalten zu einem weichen Krystallbrei.

0,8450 Grm. lufttrocken lieferten bei 170° 0,0490 H_2O.

0,5884 „ wasserfrei „ 0,1746 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	5,8	5,8
Kalium	13,4	13,3.

Disulfanils. Baryum, neutrales, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3)_2Ba\end{cases}$, 3 H_2O. — Gelbliche zusammengewachsene vierseitige Tafeln.

0,9150 Grm. lufttrocken lieferten bei 160° 0,1148 H_2O.

0,6488 „ wasserfrei „ 0,3840 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	12,2	12,5
Baryum	35,3	34,8.

Disulfanils. Baryum, saures, $\left(C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\SO_3\end{cases}\right)_2 Ba, H_2O$. — Weifse, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Warzen, oder krystallinisches Pulver, leicht in heifsem, langsam in kaltem Wasser auflöslich.

0,7338 Grm. lufttrocken lieferten bei 160° 0,0200 H_2O.
0,5326 „ wasserfrei „ 0,1910 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	2,7	2,7
Baryum	21,4	21,1.

Disulfanils. Calcium, neutrales, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3)_2Ca\end{cases}$, $2\,H_2O$. — Kleine weifse, häufig zu Warzen vereinigte Nadeln.

0,5608 Grm. lufttrocken lieferten bei 180° 0,0616 H_2O.
0,5214 „ wasserfrei „ 0,2400 $CaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	11,0	10,9
Calcium	13,7	13,5.

Disulfanils. Calcium, saures, $\left(C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\SO_3\end{cases}\right)_2 Ca$ (wasserfrei). — Feine weifse concentrisch gruppirte Nadeln, oder sechsseitige mikroskopische Blättchen.

0,5810 Grm. trocken lieferten 0,1448 $CaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Calcium	7,5	7,3.

Disulfanils. Blei, neutrales, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3)_2Pb\end{cases}$, $2\,H_2O$. — Sehr harte, aus hellgelben Warzen bestehende Krusten.

1,0420 Grm. lufttrocken lieferten bei 180° 0,0754 H_2O.
0,4848 „ wasserfrei „ 0,3220 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	7,2	7,3
Blei	45,2	45,3.

Disulfanils. Blei, saures, $\left(C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\SO_3\end{cases}\right)_2 Pb$, 1 u. 6 H_2O.

— Kleine farblose, meist zu Krusten vereinigte, concentrisch gruppirte Prismen.

1. 0,9260 Grm. lufttrocken lieferten bei 160° 0,1186 H_2O (6 Mol.).
2. 1,1278 „ „ „ „ „ 0,0268 „ (1 Mol.).
0,4960 Grm. wasserfrei „ 0,2112 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	18,1	12,9
„	2,5	2,37
Blei	29,1	29,0.

Disulfanils. Silber, neutrales, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3Ag)_2\end{cases}$ (wasserfrei). — Gut ausgebildete, concentrisch gruppirte farblose Prismen, die am Lichte schwarz werden.

0,5870 Grm. trocken lieferten 0,3582 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Silber	46,2	45,9.

Disulfanils. Silber, saures, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\SO_3Ag\end{cases}$ (wasserfrei). — Concentrisch gruppirte farblose Nadeln oder Tafeln, die sich am Licht schwärzen.

0,5574 Grm. trocken lieferten 0,2260 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Silber	30,0	30,0.

Diazodisulfanilsäure, $C_6H_3\begin{cases}N\\SO_3\end{cases}\!\!>N,\ \ SO_3H$ — more exactly $C_6H_3\begin{cases}N\\SO_3 > N\\SO_3H\end{cases}$, kann, wie schon Drebes angiebt, durch Einleiten von salpetriger Säure in die weingeistige Lösung der Disulfanilsäure erhalten werden und wird durch viel Aether aus der alkoholischen Lösung als rothes, über Schwefelsäure krystallinisch erstarrendes Oel gefällt. Wegen der sehr leichten Zersetzbarkeit dieser Verbindung führte ich den Versuch nur in kleinem Mafsstabe aus und zog es vor, die sauren Salze der Disulfanilsäure zu diazotiren, wobei gut krystallisirende Salze der Diazodisulfanilsäure sich bilden. Dieselben werden auch aus den neutralen Salzen der

Disulfanilsäure gewonnen, dabei scheidet sich die Hälfte des Metalls als salpetersaures Salz ab.

Die Salze der Diazodisulfanilsäure lösen sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, werden von Weingeist aus der Lösung gefällt, explodiren nicht beim Daraufschlagen, verbrennen auf dem Platinblech erhitzt lebhaft unter starkem Aufblähen und Hinterlassung einer kohligen Masse. Beim Erhitzen mit Weingeist unter verstärktem Druck und beim Kochen mit Wasser und Bromwasserstoffsäure bilden sich disulfobenzolsaure, disulfophenolsaure und bromdisulfobenzolsaure Salze.

Diazodisulfanils. Ammonium, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}N \searrow \\ SO_3 \nearrow N \\ SO_3NH_4\end{matrix}\right.$ (wasserfrei). — In die concentrirte, mit Eis gekühlte Lösung des sauren disulfanilsauren Ammoniums wird salpetrige Säure geleitet. Sehr bald scheidet sich das Salz als Krystallbrei ab, der aus feinen weifsen Nadeln besteht.

0,4652 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten mit Wasser erhitzt 37,3 CC. N bei 0° und 760 MM. Barometerstand = 0,04685 N.

0,5852 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten beim Kochen mit Kalilauge 0,0323 NH_3.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	9,96	10,07
Ammoniak	6,0	5,5.

Diazodisulfanilsaures Kalium, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}N \searrow \\ SO_3 \nearrow N \\ SO_3K\end{matrix}\right.$ (wasserfrei). — Es wird wie das Ammoniumsalz dargestellt und besteht aus feinen, zu Rosetten vereinigten Nadeln.

0,6886 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 51,3 CC. N bei 0° und 760 MM.

0,3004 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,0852 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	9,2	9,3
Kalium	12,9	12,7.

Beim Einleiten von salpetriger Säure in die mit Eis gekühlte concentrirte Lösung des neutralen disulfanilsauren Kaliums färbt sich diese zuerst tief roth, entfärbt sich dann allmälig und scheidet kleine weifse. zu Rosetten vereinigte Nadeln des obigen Salzes ab; die davon getrennte Flüssigkeit liefert bei fortgesetztem Einleiten der salpetrigen Säure noch mehr derselben Verbindung und in der davon getrennten Mutterlauge ist salpetersaures Kalium enthalten.

Erste Krystallisation.

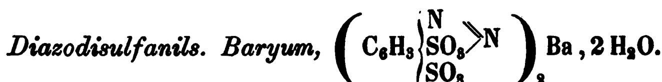
0,4344 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 31,8 CC. N bei 0° und 760 MM.

0,2468 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,0700 K_2SO_4.

Zweite Krystallisation.

0,3776 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 27,1 CC. N bei 0° und 760 MM.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	9,2	9,2 9,0
Kalium	12,9	12,7.


Diazodisulfanils. Baryum, $\left(C_6H_3\begin{cases}N \\ SO_3 \\ SO_3\end{cases}\!\!>N\right)_2 Ba, 2\,H_2O.$

— Wie das Ammoniumsalz dargestellt. Weifse glänzende schiefrhombische mikroskopische Tafeln.

0,6822 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 43,6 CC. N bei 0° und 760 MM.

0,6822 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,2222 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	8,0	8,0
Baryum	19,6	19,1.

Das neutrale disulfanilsaure Baryum giebt bei gleicher Behandlung dasselbe Salz, welches (wie beim neutralen Kaliumsalz) in zuerst und zuletzt sich ausscheidendes getrennt wurde. Die Mutterlaugen enthielten viel salpetersaures Baryum.

Erste Krystallisation.

0,5352 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 34,2 CC. N bei 0° und 760 MM.

0,5352 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,1796 $BaSO_4$.

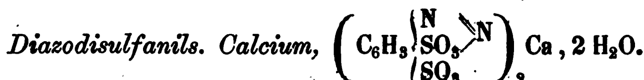
Zweite Krystallisation.

0,6474 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 37,4 CC. N bei 0° und 760 MM.

0,6474 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,2304 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden	
Stickstoff	8,0	8,0	7,25
Baryum	19,6	19,7	20,8.

Die Analyse der zweiten Krystallisation läfst das Vorhandensein von etwas salpetersaurem Baryum in derselben vermuthen.

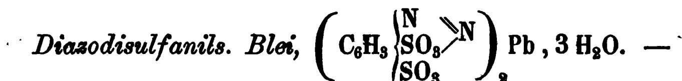


Diazodisulfanils. Calcium, $\left(C_6H_3\begin{cases}N\\SO_3\\SO_3\end{cases}\!\!>N\right)_2 Ca, 2\,H_2O$. — Wie das Ammoniumsalz dargestellt. Feine weifse, an der Luft gelb werdende Nadeln.

0,3592 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 26,2 CC. N bei 0° und 760 MM.

0,2768 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,0626 $CaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	9,3	9,14
Calcium	6,6	6,5.

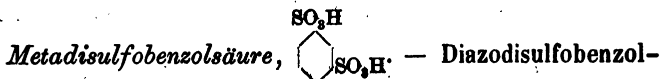


Diazodisulfanils. Blei, $\left(C_6H_3\begin{cases}N\\SO_3\\SO_3\end{cases}\!\!>N\right)_2 Pb, 3\,H_2O$. — Die abgekühlte concentrirte Lösung des sauren disulfanilsauren Blei's scheidet nach Einleiten der salpetrigen Säure erst auf Zusatz von Weingeist (95 pC.) nach längerem Stehen diese Verbindung als weifses, aus feinen mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver ab.

0,6210 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 36,2 CC. N bei 0° und 760 MM.

0,6210 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,2394 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	7,17	7,32
Blei	26,8	26,3.



Metadisulfobenzolsäure, $C_6H_4(SO_3H)_2$. — Diazodisulfobenzol-

saures Calcium, von welchem gröfsere Mengen vorräthig waren, wurde mit absolutem Alkohol unter Ueberdruck erhitzt, wobei sich lebhaft Stickgas entwickelte, der Geruch nach Aldehyd auftrat, disulfobenzolsaures Calcium abgeschieden wurde und freie Disulfobenzolsäure in Lösung blieb. Nach dem Verdunsten des Weingeistes wurde der Rückstand in das Kaliumsalz und dieses mit Phosphorpentachlorid in das Chlorür übergeführt.

Das aus Aether gut krystallisirende Chlorür zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 60°; bis auf 63°, welchen Schmelzpunkt Körner und Monselise*) für das Chlorür der Metadisulfobenzolsäure angeben, konnte er nicht erhöht werden.

Das aus dem Chlorür mit Ammoniak dargestellte Amid krystallisirte aus heifsem Wasser in feinen Nadeln, die bei 228° schmolzen (nach Körner und Monselise bei 229°).

Die Disulfobenzolsäure kann daher nur die Metasäure sein und für die Disulfanilsäure ist dann keine andere Structur, als die zu Anfang gegebene möglich.

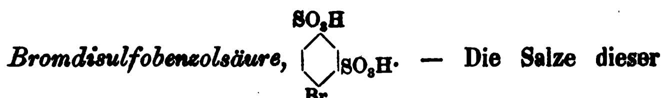
Mit der Disulfanilsäure identisch ist die β-Amidodisulfobenzolsäure, welche Heinzelmann**) aus der β-Nitrodisulfobenzolsäure durch Amidiren gewann. Vergleicht man meine Angaben über die Disulfanilsäure und die Diazodisulfanilsäure mit den von Heinzelmann über die correspondirenden Verbindungen seiner β-Amidodisulfobenzolsäure gemachten, so wird man die vollständigste Uebereinstimmung wahrnehmen; aufserdem konnte die Identität auch durch directe Vergleichung seiner und meiner Präparate constatirt werden. Heinzelmann war auch schon zu der Annahme von der Identität seiner Säure mit der Disulfanilsäure gekommen.

---

*) Jahresbericht f. Chemie u. s. w. f. 1876, 653.

) Diese Annalen **188, 170 und **190**, 226.

Hierdurch wird ein weiterer Beweis für die Metastellung der Sulfogruppen in der Disulfanilsäure geliefert, denn Heinzelmann wandte zur Darstellung seiner Säuren die Metadisulfobenzolsäure an.

Bromdisulfobenzolsäure,  — Die Salze dieser Säure bilden sich beim Erhitzen der diazodisulfanilsauren Salze mit concentrirter Bromwasserstoffsäure. Aus dem Kaliumsalz wird das Chlorür und aus diesem durch Erhitzen mit Wasser auf 150^0 die Bromdisulfobenzolsäure gewonnen.

Aus ihrer zum Syrup eingedampften Lösung scheidet sie sich in feinen durchsichtigen Nadeln ab, die an der Luft sehr schnell wieder zerfliefsen.

Die Säure bildet sehr leicht lösliche neutrale Salze, saure Salze konnten nicht erhalten werden.

Bromdisulfobenzols. Kalium, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}Br\\(SO_3K)_2\end{matrix}\right.$, H_2O. — Aus dem Diazokaliumsalz durch Zersetzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure gewonnen. Kleine weifse, zu Krusten vereinigte sehr harte Warzen.

0,3388 Grm. lufttrocken lieferten bei 150^0 0,0150 H_2O.
0,2082 „ wasserfrei „ 0,0930 K_2SO_4.
0,6612 „ „ „ 0,3072 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	4,37	4,42
Kalium	19,9	20,07
Brom	20,3	19,8.

Bromdisulfobenzols. Baryum, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}Br\\(SO_3)_2Ba\end{matrix}\right.$, $4\,H_2O$. — Der beim Zersetzen des Diazobaryumsalzes mit concentrirter Bromwasserstoffsäure nach dem Abdampfen bleibende Rückstand von neutralem Salz und freier Säure wird mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und die Lösung zur Syrupconsi-

stenz eingedampft. Es scheiden sich aus weifsen mikroskopischen Nadeln bestehende Warzen ab, die erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein sind.

I.	0,4498 Grm.	lufttrocken	lieferten	bei 150°	0,0622 H_2O.
II.	0,4632 „	„	„	„ 180°	0,0646 „
I.	0,5704 „	wasserfrei	„		0,2914 $BaSO_4$.
II.	0,3342 „	„	„		0,1724 „

	Berechnet	Gefunden	
Wasser	13,7	13,8	13,9
Baryum	30,3	30,0	30,3.

Bromdisulfobenzols. Silber, $C_6H_3\begin{cases}Br\\(SO_3Ag)_2\end{cases}$ (wasserfrei). — Die freie Säure wurde mit kohlensaurem Silber neutralisirt. Kleine concentrisch gruppirte braun gefärbte Prismen, zuweilen zu Krusten vereinigt. Am Lichte färben sie sich schwarz.

0,7400 Grm. trocken lieferten 0,3962 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Silber	40,67	40,3.

Bromdisulfobenzolchlorür, $C_6H_3\begin{cases}Br\\(SO_2Cl)_2\end{cases}$. — Das Chlorür bildet sich leicht aus dem Kaliumsalz und Phosphorchlorid.

Aus der ätherischen Lösung setzen sich an den Wänden des Gefäfses lange dicht vereinigte Nadeln, am Boden aus feinen Nadeln bestehende Warzen ab. In Aether ist es ziemlich schwer löslich. Schmelzpunkt 103° bis 105°.

Bromdisulfobenzolamid, $C_6H_3\begin{cases}Br\\(SO_2NH_2)_2\end{cases}$. — Aus dem Chlorür durch Erwärmen mit concentrirtem Ammoniak dargestellt. Feine weifse Nadeln, schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich. Schmelzpunkt 238°.

Die β-Bromdisulfobenzolsäure Heinzelmann's *) ist, wie vorherzusehen war, identisch mit dieser Säure. Auch die Bromdisulfobenzolsäure, welche Nölting **) bei Behand-

*) Diese Annalen **190**, 227.

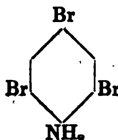
) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **7, 1311.

lung der Parabromsulfobenzolsäure mit Schwefelsäureanhydrid erhielt, scheint dieselbe zu sein, denn er beobachtete denselben Schmelzpunkt des Chlorürs.

Einwirkung von Brom auf die Disulfanilsäure. — Zu einer verdünnten Lösung dieser Säure wurde tropfenweise 1 Mol. Brom gesetzt, dessen Farbe schnell verschwand, während gleichzeitig Tribromanilin in röthlichen Flocken sich ausschied. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der in heifsem Wasser gelöste Rückstand mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und noch warm vom schwefelsauren Baryum abfiltrirt. Beim Erkalten schieden sich Krystalle von dibromamidosulfobenzolsaurem Baryum aus und in dem Filtrat waren noch bromdisulfanilsaures und disulfanilsaures Baryum enthalten, welche durch fractionirte Krystallisation getrennt werden mufsten. Um das bromdisulfanilsaure Baryum vollständig zu reinigen, empfiehlt es sich, dasselbe in das saure Salz überzuführen, welches weit schwerer löslich ist.

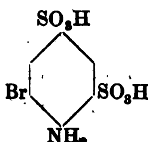
Die Structur der hier auftretenden Verbindungen läfst sich mit ziemlicher Sicherheit vorher bestimmen, da bei einiger Aufmerksamkeit gewisse Regelmäfsigkeiten, die bei Einwirkung des Broms auf substituirte Sulfobenzolsäuren statthaben, nicht zu verkennen sind.

Das Streben des Broms, die in Metastellung zu einander stehenden Oerter zu besetzen, zeigt sich hier eben so, wie bei den Amidosulfobenzolsäuren *), und das Tribromanilin, welches auch bei Anwendung von nur 1 Mol. Brom immer auftritt, ist das bei 118,5° schmelzende von der Structur

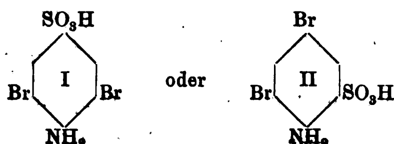


*) Diese Annalen **191**, 252.

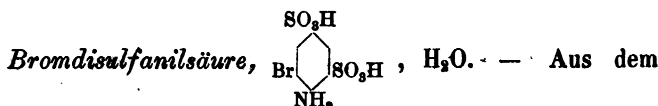
Da dieses durch successive Ersetzung der Gruppe SO_3H durch Br aus der Bromdisulfanilsäure entstehen mufs, so kann diese nur die Structur



haben. Die Dibromamidosulfobenzolsäure, die sich beim Eintritt von 1 At. Brom an die Stelle von SO_3H bildet, kann



sein. I ist die von Lenz *) und II die von Limpricht **) schon untersuchte Säure; mit I stimmt die aus der Disulfanilsäure erhaltene in allen Eigenschaften überein.



Bromdisulfanilsäure, (Structurformel: SO_3H, Br, SO_3H, NH_2), H_2O. — Aus dem Baryumsalz (siehe oben) abgeschieden. Kleine weifse, aus mikroskopischen Nadeln zusammengesetzte Warzen, oder feine seideglänzende Nadeln, an der Luft verwitternd. Die Säure ist in Wasser leicht, in Weingeist schwerer löslich und bildet neutrale und saure Salze, von welchen letztere schwerer löslich sind.

0,7296 Grm. lufttrocken lieferten bei 120° 0,0306 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	5,14	4,19.



Bromdisulfanilsaures Ammonium, $C_6H_2\begin{cases}Br\\NH_2\\(SO_3NH_4)_2\end{cases}$, $2\,H_2O$. — Gut ausgebildete durchsichtige hellgelbe sechsseitige Pris-

*) Diese Annalen **181**, 23.

) Daselbst **181, 198.

men, die zuweilen zu Krusten vereinigt sind. Mit concentrirter Salpetersäure übergossen tritt so explosionsartige Reaction ein, dafs die Zersetzung behufs Brombestimmung mit verdünnterer Salpetersäure ausgeführt werden mufste.

0,5362 Grm. lufttrocken lieferten bei 130° 0,0500 H_2O.

0,5032 „ wasserfrei „ 0,2580 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	8,95	9,3
Brom	21,86	21,82.

Bromdisulfanilsaures Kalium, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}Br\\NH_2\\(SO_3K)_2\end{matrix}\right.$, $2\,H_2O$. — Kleine gelbliche, meist concentrisch gruppirte Blättchen.

0,4950 Grm. lufttrocken lieferten bei 120° 0,0418 H_2O.

0,2892 „ wasserfrei „ 0,1218 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	8,1	8,4
Baryum	19,1	18,95.

Bromdisulfanils. Baryum, neutrales, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}Br\\NH_2\\(SO_3)_2Ba\end{matrix}\right.$, $3\,H_2O$. — Es wurde durch Neutralisation des sauren Salzes mit kohlensaurem Baryum und Umkrystallisiren des mit Weingeist gefällten Niederschlags und auch durch Kochen des Ammoniumsalzes mit Barytwasser dargestellt. Kleine weifse harte Warzen, die aus mikroskopischen Nadeln zusammengesetzt sind.

0,6558 Grm. lufttrocken lieferten bei 160° 0,0668 H_2O.

0,5894 „ wasserfrei „ 0,2900 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	10,36	10,2
Baryum	29,3	28,9.

Bromdisulfanils. Baryum, saures, $\left(C_6H_2\left\{\begin{matrix}Br\\NH_2\\SO_3H\\SO_3\end{matrix}\right.\right)_2Ba$, $5\,H_2O$. — Schwach röthlich gefärbte kleine weiche Warzen, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen.

0,9288 Grm. lufttrocken lieferten bei 145° 0,1008 H_2O.
0,7440 „ wasserfrei „ 0,2192 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	10,1	10,6
Baryum	17,14	17,03.



Bromdisulfanils. Blei, saures, $\left(C_6H_2\begin{cases}Br\\NH_2\\SO_3H\\SO_3\end{cases}\right)_2 Pb, 5\,H_2O$. — Das Salz gleicht dem sauren Baryumsalz und zersetzt sich über 150°.

0,9024 Grm. lufttrocken lieferten bei 115° 0,0848 H_2O.
0,5281 „ wasserfrei „ 0,1876 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	9,38	9,39
Blei	23,81	24,25.



Diazobromdisulfanilsäure, $C_6H_2\begin{cases}Br\\N\\SO_3\\SO_3H\end{cases}$ (N und SO_3 > N), $2\,H_2O$. — In die concentrirte wässerige Lösung der Bromdisulfanilsäure wird bis zu sich einstellender Stickgasentwickelung salpetrige Säure geleitet und dann Aetherweingeist hinzugesetzt. Die Diazoverbindung scheidet sich in mikroskopischen, theils rhombischen, theils quadratischen weifsen Tafeln ab, die auf dem Platinblech erhitzt verpuffen, durch den Schlag nicht explodiren, in Wasser und Weingeist leicht löslich sind und in wässeriger Lösung erhitzt Stickgas entwickeln.

0,1968 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 11,47 CC. N bei 0° und 760 MM.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	7,38	7,32.



Diazobromdisulfanilsaures Kalium, $C_6H_2\begin{cases}Br\\N\\SO_3\\SO_3K\end{cases}$ (N und SO_3 > N), $3\,H_2O$. — Die concentrirte wässerige Lösung des bromdisulfanilsauren Kaliums wird nach Zusatz von noch 1 Mol. freier Brom-

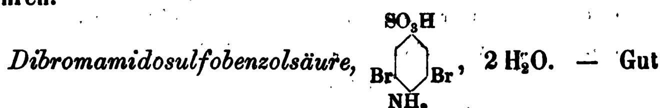
disulfanilsäure mit salpetriger Säure behandelt und darauf mit Weingeist gefällt. Zugespitzte mikroskopische Prismen.

0,3908 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 19,48 CC. N bei 0° und 760 MM.

0,2852 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,0588 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	6,43	6,12
Kalium	9,0	9,2.

Es fehlte mir an Zeit, die Zersetzung dieser Diazoverbindungen mit absolutem Alkohol und Bromwasserstoffsäure auszuführen.

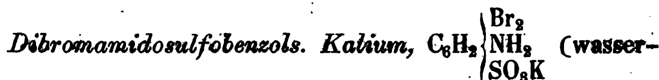


Dibromamidosulfobenzolsäure, [SO_3H, Br, Br, NH_2], $2\,H_2O$. — Gut ausgebildete, schwach röthlich gefärbte, zu Krusten vereinigte Säulen, die leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich sind und an der Luft verwittern.

0,5952 Grm. lufttrocken lieferten bei 120° 0,0544 H_2O.

0,2796 „ wasserfrei „ 0,3148 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	9,8	9,1
Brom	48,3	47,9.



Dibromamidosulfobenzols. Kalium, $C_6H_2\left\{\begin{matrix}Br_2\\NH_2\\SO_3K\end{matrix}\right.$ (wasserfrei). — Concentrisch gruppirte kleine glänzende, röthlich gefärbte Nadeln, leicht löslich in Wasser.

0,3106 Grm. trocken lieferten 0,0720 K_2SO_4.

0,4044 „ „ „ 0,4072 AgBr.

0,2522 „ „ „ 0,1592 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Kalium	10,61	10,43
Brom	43,3	42,85
Schwefel	8,66	8,66.



Dibromamidosulfobenzols.Baryum, $\left(C_6H_2\left\{\begin{matrix}Br_2\\NH_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right)_2Ba$, $3{,}5H_2O$. — Weifse, an der Luft sich röthende, in Wasser schwer lös-

liche Nadeln, die sich bei 180° schon zersetzen (Schmitt und Lenz fanden nur 2 H_2O).

I.	0,9654	Grm. lufttrocken	lieferten	bei 140°	0,0700	H_2O.
II.	0,7240	„ „	„	„ „	0,0524	„
I.	0,3264	„ wasserfrei	„		0,0972	$BaSO_4$.
II.	0,3002	„ „	„		0,0890	„

	Berechnet	Gefunden	
Wasser	7,3	7,2	7,2
Baryum	17,2	17,4	17,5.

Löslichkeit.

100 Grm. Lösung enthielten

nach	24 Stunden	bei 14°	0,2279	Grm.	wasserfreies Salz.
„	48 „	„ 11°	0,2139	„	„ „
„	72 „	„ 11°	0,1577	„	„ „

Die *Diazoverbindung* dieser Säure auf bekannte Weise dargestellt *) lieferte bei Zersetzung mit absolutem Alkohol eine Dibromsulfobenzolsäure, $C_6H_3(SO_3H)Br_2$ [Formel: Benzolring mit SO_3H oben, Br, Br], deren aus dem Kaliumsalz dargestelltes Chlorür aus einer Mischung von Aether und Petroleumäther in gut ausgebildeten gelblichen Krystallen anschofs, die bei 57,5° schmolzen (Lenz a. a. O. fand denselben Schmelzpunkt).

Aus der Diazoverbindung wurde bei Zersetzung mit Bromwasserstoffsäure die *Tribromsulfobenzolsäure*, [Formel: Benzolring mit SO_3H oben, Br, Br, Br unten], erhalten, deren Chlorür in weifsen vierseitigen Säulen krystallisirte und bei 130° schmolz (Lenz beobachtete den Schmelzpunkt 127°).

II. *Orthoamidodisulfobenzolsäure*

wurde aus der Orthoamidosulfobenzolsäure **) durch vierstündiges Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 170 bis

*) Vgl. diese Annalen **181**, 24.

) Berndsen und Limpricht, diese Annalen **177, 98.

180°, Neutralisation der in Wasser gelösten dunkelgefärbten Masse mit Kalkhydrat, Entfernung des Kalks aus dem eingedampften Filtrat mit Weingeist und Schwefelsäure und theilweise Neutralisation der so erhaltenen freien Säure mit kohlensaurem Baryum zuerst in Form des sauren Baryumsalzes erhalten. Das in das saure Bleisalz übergeführte Baryumsalz wurde dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das zur Syrupconsistenz eingedampfte Filtrat über Schwefelsäure gestellt.



setzt sich in kleinen rothen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Warzen ab, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Sie bildet neutrale und saure Salze und Brom scheidet aus ihrer verdünnten wässerigen Lösung Tribromanilin (Schmelzpunkt 118,5°) ab.

0,8974 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten bei 125° 0,1118 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	12,45	12,45.

Die Orthoamidodisulfobenzolsäure ist identisch mit der Disulfanilsäure, wie das Folgende beweisen wird.

Orthoamidodisulfobenzolsaures Kalium, neutrales, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3K)_2\end{cases}$, H_2O. — Kleine gelbliche, sehr harte, in Wasser leicht lösliche Warzen.

0,5008 Grm. lufttrocken lieferten bei 170° 0,0272 H_2O.
0,2798 „ wasserfrei „ 0,1478 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	5,2	5,4
Kalium	23,8	23,7.

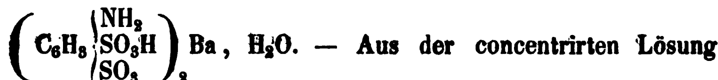
Orthoamidodisulfobenzolsaures Baryum, neutrales, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3)_2Ba\end{cases}$, $3 H_2O$. — Sehr harte durchsichtige, zu Krusten vereinigte kleine Krystalle.

0,6540 Grm. lufttrocken lieferten bei 170° 0,0830 H_2O.

0,5682 „ wasserfrei „ 0,3414 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	12,2	12,7
Baryum	35,3	35,3.

Orthoamidodisulfobenzolsaures Baryum, saures,



$\left(C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\SO_3\end{cases}\right)_2 Ba$, H_2O. — Aus der concentrirten Lösung scheidet es sich als krystallinisches Pulver ab.

0,5978 Grm. lufttrocken lieferten bei 150° 0,0178 H_2O.

0,5776 „ wasserfrei „ 0,2098 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	2,73	2,97
Baryum	21,4	21,2.

Orthoamidodisulfobenzolsaures Blei, neutrales,



$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3)_2Pb\end{cases}$, 2 H_2O. — Harte gelbliche, aus kleinen Warzen bestehende Krusten.

0,8856 Grm. lufttrocken lieferten bei 165° 0,0650 H_2O.

0,6902 „ wasserfrei „ 0,4552 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	7,3	7,3
Blei	45,2	45,0.

Orthoamidodisulfobenzolsaures Blei, saures,



$\left(C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\SO_3\end{cases}\right)_2 Pb$, H_2O. — Meist zu Krusten vereinigte kleine gelbliche Prismen.

0,7994 Grm. lufttrocken lieferten bei 160° 0,0208 H_2O.

0,6842 „ wasserfrei „ 0,2884 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	2,5	2,6
Blei	29,1	28,8.



Diazodisulfobenzols. Baryum, $\left(C_6H_3\begin{cases}N\\SO_3\\SO_3\end{cases}\!\!>N\right)_2 Ba$, $2H_2O$. — Es scheidet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in die

concentrirte mit Eis abgekühlte Lösung des sauren orthoamidodisulfobenzolsauren Baryums in kleinen rhombischen Tafeln ab, welche die charakteristischen Eigenschaften der Diazoverbindungen besitzen.

0,6324 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 45 CC. N bei 0° und 760 MM.

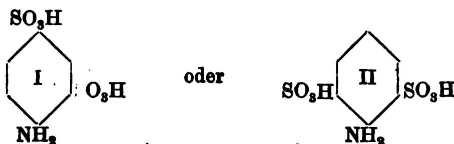
0,6824 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,2078 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	8,0	7,9
Baryum	19,6	19,3.

Diese Verbindung wurde zur Ermittelung der Structur der Orthoamidodisulfobenzolsäure benutzt. — Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol unter erhöhtem Druck wurde

Metadisulfobenzolsäure, SO_3H (Benzolring) SO_3H, erhalten, deren gut krystallisirendes Chlorür bei 61° schmolz.

Wenn hiermit auch der Beweis für die Metastellung der Gruppen SO_3H gegeben war, so konnte die Structur der Amidodisulfosäure doch noch:



sein und obgleich für I die vollständige Uebereinstimmung aller Salze in Krystallform und Zusammensetzung mit den entsprechenden Salzen der Disulfanilsäure sprach, wurde dennoch die Zersetzung des diazodisulfobenzolsauren Baryums mit Bromwasserstoffsäure ausgeführt. Die dabei sich bildende

Bromdisulfobenzolsäure wurde in das Kaliumsalz und darauf in das Chlorür übergeführt, welches aus Aether in kleinen weifsen Warzen oder gröfseren, meist vereinigten Säulen krystallisirte und bei 103° schmolz. Dieser Schmelzpunkt

fällt aber zusammen mit dem des Chlorürs der aus Disulfanilsäure dargestellten Bromdisulfobenzolsäure (vgl. oben S. 11).

III. *Metamidodisulfobenzolsäure*, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3H)_2\end{cases}$, $4H_2O$.

Die Metamidosulfobenzolsäure mufs mit schwach rauchender Schwefelsäure 4 Stunden im Oelbade (in einem Glaskolben) auf 180° erhitzt werden; nach 2 Stunden ist der gröfste Theil der Amidosulfobenzolsäure noch unangegriffen und erhitzt man 7 Stunden, wie bei der Sulfanilsäure, so ist die Ausbeute an reiner Disulfosäure sehr gering, weil ein grofser Theil weiter zersetzt worden ist. Nachdem man wie bei der anderen Säure mit Kalk neutralisirt und den Kalk wieder mit Weingeist und Schwefelsäure entfernt hat, wird das gut krystallisirende saure Baryumsalz dargestellt, von welchem man etwa eine der angewandten Metamidosulfobenzolsäure gleiche Menge erhält. Das Baryumsalz wird in das saure Bleisalz umgesetzt und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der zur Syrupconsistenz eingedampften röthlich gefärbten Lösung krystallisirt nach längerem Stehen über Schwefelsäure

die *Metamidodisulfobenzolsäure* in durchsichtigen farblosen, gut ausgebildeten Rhombenoctaëdern, die sich in Wasser und Weingeist sehr leicht lösen, an der Luft langsam Feuchtigkeit anziehen, über Schwefelsäure schnell verwittern. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt sie erst im Krystallwasser und liefert dann leicht verbrennliche Kohle. Mit concentrirter Salpetersäure übergossen zersetzt sie sich unter Feuererscheinung. Sie bildet neutrale und saure Salze, von denen letztere weit schwerer löslich sind.

Metamidodisulfobenzolsaures Ammonium, neutrales, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3NH_4)_2\end{cases}$, H_2O. — Durchscheinende, gut ausgebildete sechsseitige Prismen, von gelblicher bis hellbrauner Farbe.

0,5598 Grm. lufttrocken lieferten bei 115° 0,0348 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	5,9	6,2.

Metamidodisulfobenzolsaures Kalium, neutrales,

$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3K)_2\end{cases}$, H_2O. — Kleine harte gelbliche, häufig zu Krusten vereinigte Warzen, an der Luft verwitternd.

0,4856 Grm. lufttrocken lieferten bei 180° 0,0232 H_2O.

0,2056 „ wasserfrei „ 0,1082 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	5,1	4,8
Kalium	23,8	23,64.

Metamidodisulfobenzolsaures Kalium, saures, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\SO_3K\end{cases}$ (wasserfrei). — Feine weifse, zu Rosetten vereinigte glänzende Säulen, aus concentrirter Lösung in der Regel zu Krusten vereinigt.

0,2118 Grm. trocken lieferten 0,0612 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Kalium	13,5	13,03.

Metamidodisulfobenzolsaures Baryum, neutrales,

$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3)_2Ba\end{cases}$, 1,5 H_2O. — Dünne, meist röthlich gefärbte Krusten.

0,5712 Grm. lufttrocken lieferten bei 140° 0,0338 H_2O.

0,5374 „ wasserfrei „ 0,3196 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	6,5	5,9
Baryum	35,3	34,98.

Metamidodisulfobenzolsaures Baryum, saures,

$\left(C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\SO_3\end{cases}\right)_2$ Ba, 0,5 H_2O (?). — Beim Vermischen der concentrirten Lösung des neutralen Salzes mit freier Metamidodisulfobenzolsäure als Krystallmehl niederfallend, beim Ver-

dampfen seiner Lösung in festen, aus kleinen Warzen oder Blättchen bestehenden Krusten sich abscheidend.

0,5500 Grm. lufttrocken lieferten bei 150° 0,0084 H_2O.
0,5032 „ wasserfrei „ 0,1828 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	1,4	1,5
Baryum	21,4	21,2.

Löslichkeit.

100 Grm. Lösung enthielten

nach 1 Tage bei 8° 3,6033 Grm. trockenes Salz,
„ 8 Tagen „ 8° 3,0969 „ „ „
„ 14 „ „ 8° 2,9682 „ „ „

Metamidodisulfobenzolsaures Blei, neutrales,

$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(SO_3)_2Pb\end{cases}, H_2O$. — Etwas bräunlich gefärbte, zu Krusten vereinigte kleine harte Warzen, schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich.

0,6754 Grm. lufttrocken lieferten bei 150° 0,0294 H_2O.
0,2136 „ wasserfrei „ 0,1408 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	3,8	4,3
Blei	45,2	45,03

Metamidodisulfobenzols. Blei, saures, $\left(C_6H_3\begin{cases}NH_2\\SO_3H\\SO_3\end{cases}\right)_2Pb$ (wasserfrei). — Gelblich gefärbte, zu Krusten vereinigte kleine Blättchen, langsam in kaltem Wasser, kaum leichter in heifsem löslich.

0,7140 Grm. trocken lieferten 0,3004 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Blei	29,1	28,7.

Diazodisulfobenzolsäure, $C_6H_3\begin{cases}N\\SO_3\\SO_3H\end{cases}\!\!>N$. — Die freie Säure wurde von Drebes durch Einleiten von salpetriger Säure in die weingeistige Lösung der Metamidodisulfobenzolsäure und Fällen mit Aether als schwierig krystallisirende, leicht zersetzbare

Verbindung erhalten. Ich versuchte daher gar nicht sie darzustellen, sondern verwandelte die sauren Salze der Amidosäure in die Diazoverbindungen, die besser krystallisirten und sich gegen Wasser und Bromwasserstoffsäure, aber nicht gegen Alkohol wie die vorher beschriebenen Salze der Diazosäuren verhielten.

Diazodisulfobenzolsaures Kalium, $C_6H_3\left\{\begin{matrix}N \searrow \\ SO_3 \nearrow \\ SO_3K\end{matrix}\right.\!\!N$ (wasserfrei). — In die eiskalte concentrirte Lösung des sauren metamidodisulfobenzolsauren Kaliums wird salpetrige Säure geleitet, worauf das Ganze bald zu einem Krystallbrei erstarrt; aus der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit scheidet salpetrige Säure wieder Krystalle ab und die verdünnte Lösung giebt auf Zusatz von Weingeist nochmals einen Niederschlag derselben Verbindung. Mikroskopische, an beiden Enden zugespitzte weifse Nadeln, die sich an der Luft roth färben und bei 100° schon verkohlen.

0,3338 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 24 CC. N bei 0° und 760 MM.

0,1622 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,0460 K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	9,2	8,64
Kalium	12,9	12,7.

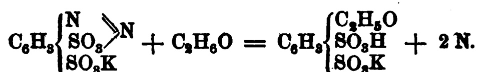
Diazodisulfobenzols. Baryum, $\left(C_6H_3\left\{\begin{matrix}N \searrow \\ SO_3 \nearrow \\ SO_3\end{matrix}\right.\!\!N\right)_2Ba, 2\,H_2O$. — Das Salz scheidet sich nach dem Einleiten von salpetriger Säure erst auf Zusatz von Weingeist allmälig in concentrisch gruppirten weifsen oder gelblich gefärbten Nadeln ab, die sich in der Flüssigkeit und an der Luft leicht zersetzen.

0,6062 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 40 CC. N bei 0° und 760 MM.

0,3490 Grm. über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,1150 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	8,0	7,89
Baryum	19,6	19,4.

Aus diesen Verbindungen hoffte ich durch Erhitzen mit absolutem Alkohol eine Disulfobenzolsäure gewinnen zu können, welche die Structur der Metamidodisulfobenzolsäure offenbart hätte. Ein Versuch von Drebes (a. a. O.) hatte eine vor sich gehende Zersetzung auch constatirt und da er voraussetzte, dafs sie nach derselben Gleichung, wie bei den anderen Amidodisulfosäuren erfolge, glaubte er die entstandene Säure für die Orthodisulfobenzolsäure ansprechen zu dürfen, denn der Schmelzpunkt des Chlorürs (105°) und des Amids (233°) waren ganz andere, als die der gleichen Verbindungen der Meta- und Paradisulfobenzolsäure. Allein die Analysen der gebildeten Producte lehrten mich bald, dafs hier gar keine Disulfobenzolsäure gebildet, sondern dafs der Alkohol in die neue Säure eingetreten war und für die Zersetzung die folgende Gleichung aufgestellt werden mufste :



$$C_6H_3\begin{cases}N \\ SO_3 \\ SO_3K\end{cases}\!\!>N + C_2H_6O = C_6H_3\begin{cases}C_2H_5O \\ SO_3H \\ SO_3K\end{cases} + 2\,N.$$

Die Säure dieses Kaliumsalzes nenne ich *Oxäthyldisulfobenzolsäure*, $C_6H_3\begin{cases}C_2H_5O \\ (SO_3H)_2\end{cases}$. — Diazodisulfobenzolsaures Kalium wird in einem dickwandigen Kolben mit absolutem Alkohol unter dem Ueberdruck einer 400 MM. hohen Quecksilbersäule erhitzt, wobei allerdings der Geruch nach Aldehyd auch auftritt, aber nur in sehr geringem Grade. Daraus kann wohl geschlossen werden, dafs ein geringer Theil des Kaliumsalzes sich nicht nach obiger Gleichung, sondern wie bei den übrigen Diazoverbindungen zersetzt. Nach Abdestilliren des Weingeistes wird der Rückstand mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, das Kaliumsalz durch mehrmaliges Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle gereinigt, zur Trockne gebracht und mit Phosphorchlorid in das Chlorür übergeführt, das nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether mit Wasser bei 150° zersetzt wird. Der zum Syrup eingedampfte Röhrenin-

halt erstarrt über Schwefelsäure zu einer dunkelgefärbten, aus feinen Nadeln bestehenden Krystallmasse, die zu zerfliefslich ist, um eine Krystallwasserbestimmung ausführen zu können.

Oxäthyldisulfobenzols. Kalium, $C_6H_3\begin{cases}C_2H_5O\\(SO_3K)_2\end{cases}$, H_2O. — Kleine gelbe durchsichtige Nadeln oder Prismen, oder sehr harte braun gefärbte, häufig zu Krusten vereinigte Warzen. In Wasser ist das Salz leicht löslich und wird durch Weingeist aus dieser Lösung als weifses, in Wasser wieder mit gelber Farbe lösliches Pulver gefällt.

Krystallwasserbestimmung

1. des in Nadeln krystallisirenden Salzes : 1,3142 Grm. lufttrocken lieferten bei 190° 0,0694 H_2O.
2. des in Warzen krystallisirenden Salzes : 0,9310 Grm. lufttrocken lieferten bei 170° 0,0516 H_2O.

	Berechnet	Gefunden	
Wasser	4,8	5,28	5,5.

Die Verbrennung des wasserfreien Salzes wurde mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrom ausgeführt.

0,4970 Grm. wasserfrei lieferten 0,4845 CO_2 = 0,1321 C.
0,4970 „ „ „ 0,1220 H_2O = 0,0135 H.
0,3532 „ „ „ 0,4546 $BaSO_4$ = 0,0624 S.
0,3026 „ „ „ 0,1474 K_2SO_4.
0,3372 „ „ „ 0,1626 „

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	26,79	26,58	—
Wasserstoff	2,23	2,72	—
Schwefel	17,86	17,67	—
Kalium	21,87	21,89	21,68
Sauerstoff	31,25	31,14	—
	100	100.	

Oxäthyldisulfobenzols. Baryum, $C_6H_3\begin{cases}C_2H_5O\\(SO_3)_2Ba\end{cases}$, 2 u. 3 H_2O. — Die freie Säure wird mit kohlensaurem Baryum neutralisirt. Aus der sehr weit eingedampften Lösung krystallisirt das Salz in harten gelblichen durchsichtigen Warzen, oder in Krusten, die aus mikroskopischen vierseitigen Säulen bestehen

und 3 Mol. Krystallwasser enthalten. Bei schnellem Eindampfen der Lösung setzt es sich als weifses weiches Krystallmehl mit 2 Mol. Krystallwasser ab. In Wasser ist es leicht, in Weingeist nicht löslich.

I. 1,1646 Grm. lufttrocken lieferten bei 160° 0,1368 H_2O.
II. 0,7460 „ „ „ „ 160° 0,0592 „
I. 0,6312 „ wasserfrei „ 0,3548 $BaSO_4$.
II. 0,6930 „ „ „ 0,3844 „

		Berechnet	Gefunden
Wasser	I.	11,46	11,74
„	II.	7,94	7,92
Baryum		32,85	33,05 32,61.

Oxäthyldisulfobenzolchlorür, $C_6H_3\begin{cases}C_2H_5O\\(SO_2Cl)_2\end{cases}$. — Das getrocknete Kaliumsalz wird mit Phosphorchlorid in einer Schale gelinde erwärmt. Die Masse erstarrt beim Uebergiefsen mit kaltem Wasser zu einer körnigen Masse und löst sich nach dem Waschen mit Wasser in Aether unter Zurücklassung eines Oels. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether und Abpressen zwischen Papier vom Oel vollständig befreit krystallisirt das Chlorür in weifsen, sechsseitigen Tafeln, die sich auch in Benzol leicht lösen und damit eine Verbindung einzugehen scheinen. Schmelzpunkt 106° bis 108°.

Die Verbrennung des trockenen Chlorürs wurde mit chromsaurem Blei, unter Vorlegung einer Schicht von metallischem Kupfer im Sauerstoffstrome vorgenommen.

0,4970 Grm. bei 60° bis 70° getrocknet lieferten 0,5510 CO_2 = 0,1503 C.
0,4970 „ „ „ „ „ „ „ 0,1250 H_2O = 0,0140 H.
0,4926 Grm. trocken lieferten 0,7138 $BaSO_4$ = 0,09803 S.
0,3712 „ „ „ 0,3326 AgCl = 0,0823 Cl.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	30,09	30,24
Wasserstoff	2,51	2,81
Schwefel	20,06	19,90
Chlor	22,26	22,17
Sauerstoff	25,08	24,88
	100	100.

Oxäthyldisulfobenzolamid, $C_6H_3\begin{cases}C_2H_5O\\(SO_2NH_2)_2\end{cases}$. — Das Chlorür wird mit concentrirtem Ammoniak erhitzt, die Lösung eingedampft und der Rückstand aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Amid in weifsen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Warzen oder in gröfseren Nadeln aus. Schmelzpunkt 233°.

Das Verhalten der Diazodisulfobenzolverbindungen gegen Alkohol steht keineswegs isolirt. Schon Hayduck*) beobachtete dasselbe bei Zersetzung der Diazoverbindung der Orthoamidoparasulfotoluolsäure mit Weingeist, wobei eine Säure $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\C_2H_5O\\SO_3H\end{cases}$ resultirte. Aber leider läfst sich bis jetzt hieraus die Structur der Metamidodisulfobenzolsäure nicht ableiten, über welche durch andere Versuche Aufschlufs erhalten werden mufs.

Bromdisulfobenzolsäure, $C_6H_3\begin{cases}Br\\(SO_3H)_2\end{cases}$. — Die Salze dieser Säure entstehen beim Behandeln der diazodisulfobenzolsauren Salze (aus den sauren metamidodisulfobenzolsauren Salzen erhalten) mit concentrirter Bromwasserstoffsäure. Die durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhaltene Bromdisulfobenzolsäure scheidet sich aus der zum Syrup eingedampften Lösung in feinen weifsen Nadeln ab, die an der Luft bald zerfliefsen. Die Säure bildet ziemlich schwer lösliche neutrale Salze.

Bromdisulfobenzols. Baryum, $C_6H_3\begin{cases}Br\\(SO_3)_2Ba\end{cases}$, $3H_2O$. — Aus dem diazodisulfobenzolsauren Baryum durch Zersetzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure gewonnen. Kleine

*) Diese Annalen **172**, 215.

weifse, zu Krusten vereinigte mikroskopische Blättchen, welche beim Stehen über Schwefelsäure das Krystallwasser verlieren.

0,8986 Grm. lufttrocken lieferten bei 165° 0,0814 H_2O.
0,6026 „ wasserfrei „ 0,3076 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	10,6	9,0
Baryum	30,3	30,0.

Bromdisulfobenzols. Blei, $C_6H_3\begin{cases}Br\\(SO_3)_2Pb\end{cases}$, H_2O. — Erhalten durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Blei. Gelbliche, zu Krusten vereinigte mikroskopische Tafeln.

0,8736 Grm. lufttrocken lieferten bei 170° 0,0324 H_2O.
0,6694 „ wasserfrei „ 0,3890 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Wasser	3,33	3,7
Blei	39,65	39,69.

Bromdisulfobenzolchlorür, $C_6H_3\begin{cases}Br\\(SO_2Cl)_2\end{cases}$. — Das Chlorür entsteht bei gelindem Erhitzen des Kaliumsalzes mit Phosphorchlorid. Nach öfterem Umkrystallisiren aus Aether schiefst es in grofsen durchsichtigen, meist zusammengelagerten Tafeln an, die in Aether ziemlich schwer löslich sind. Schmelzpunkt 104°.

0,3950 Grm. trocken lieferten 0,5340 AgCl + AgBr.
0,3950 „ „ „ 0,5026 $BaSO_4$ = 0,0690 S.

	Berechnet	Gefunden
AgCl + AgBr	0,530	0,534
Schwefel	18,0	17,5.

Bromdisulfobenzolamid, $C_6H_3\begin{cases}Br\\(SO_2NH_2)_2\end{cases}$. — Durch Erwärmen des Chlorürs mit concentrirtem Ammoniak dargestellt. Kleine seideglänzende, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht lösliche Blättchen. Schmelzpunkt 210°.

Sehr gerne hätte ich noch die Untersuchung der Metamidosulfobenzolsäure so weit fortgesetzt, dafs auch ihre Structur ermittelt gewesen wäre, ich mufs aber die vollständige Lösung dieser Aufgabe einem Anderen überlassen, da ich genöthigt bin die Universität jetzt zu verlassen.

Greifswald, den 15. März 1879.

Ueber den Einflufs von Volum und Temperatur bei der Darstellung des Ozons mit der Beschreibung eines neuen Ozonisators;

von *Albert R. Leeds.*

(Eingelaufen den 26. März 1879.)

Die Methoden, welche man bisher zur Darstellung des Ozons durch langsame Verbrennung von mit Wasser theilweise bedecktem Phosphor benutzte, geben ganz unbefriedigende Resultate. Miller z. B. (Elements of Chemistry, 2d. Ed., Part II, p. 23) giebt an, man solle ein Stück reinen mit ein paar Tropfen Wasser befeuchteten Phosphors in eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Flasche legen; in ein paar Stunden erreiche die Menge des Ozons ein Maximum und nehme, wenn man jetzt den Phosphor nicht entferne, wieder ab, weil das Ozon sich mit dem Phosphor verbinde. Anstatt einer Flasche wird ein grofser Glasballon empfohlen, welcher nach Arendt (Lehrbuch der anorgan. Chem., S. 416) mit einer Glasplatte bedeckt werden und zwölf Stunden vor dem Gebrauch stehen soll. Gorup-Besanez (Anorgan. Chem., S. 358) empfiehlt, den beschickten Ballon mehrere Stunden bei 16° bis 20° C. stehen zu lassen.

Jeder, der sich der erwähnten oder ähnlicher Einrichtungen bedient hat, um die Eigenschaften des Ozons zu studiren oder sie in einer Vorlesung zu zeigen, kennt ihre Unzulänglichkeit. Bald findet eine reichliche Entwickelung von Ozon statt, bald eine geringe oder keine. Die Ursachen dieser Schwankungen werden sich aus den weiter unten aufgeführten Versuchen ergeben.

In einem Buch, welches viel früher als die zwei oben erwähnten erschienen ist, wird ein Apparat beschrieben und

erklärt (Leçons de Chimie, von A. Riche, tome I, p. 106), der einen grofsen Fortschritt darstellt : der Ballon wird mit einem Zu- und einem Ableitungsrohr versehen, welches sich bis fast auf den Boden erstreckt, so dafs mittelst eines Aspirators ein langsamer ununterbrochener Luftstrom durchgezogen werden kann. Die ozonisirte Luft wird wie gewöhnlich gewaschen; in einer zweiten Waschflasche befinden sich die Flüssigkeiten, welche man mit Ozon zu behandeln wünscht. Will man Farbstoffe, Blumen und andere grofse Gegenstände ozonisiren, so ersetzt man die zweite Waschflasche durch eine grofse umgekehrte, mit einer Glasplatte bedeckte Glasglocke. Eine weitere Verbesserung des Apparates besteht darin, dafs man statt des Ballons eine Glasglocke anwendet, die man in eine Wanne stellt, welche mehrere Stücke Phosphor und Wasser enthält. Das letztere, welches den Phosphor theilweise bedeckt, stellt den Verschlufs her. Die unangenehme Operation der Reinigung des Phosphors durch Abkratzen wird dadurch vermieden, dafs man ihn in eine Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure eintaucht.

Wesentlicher als die vorstehenden Verbesserungen ist aber die folgende. Substituirt man nämlich dem Wasser im Ozonator die *Bichromatmischung*, so tritt statt der sparsamen unterbrochenen Entwickelung des Ozons ein reichlicher constanter Betrag auf. Nachstehend sind nun die Versuche angegeben, die gemacht wurden, um zu einem passenden Apparat zu gelangen. Es wurde zunächst eine gröfsere Wanne gewählt, welche eine grofse Menge der Bichromatmischung fafste und, indem sie eine grofse Veränderung des Flüssigkeitsstandes erlaubte, sowohl ein Durchsaugen der Luft durch Aspiration, als auch ein Durchtreiben durch Druck gestattete. Die Phosphorstücke wurden ferner anstatt auf den Boden auf eine Glasplatte gelegt, die in eine mit einem paraffinirten Eisenstab verbundene Zelle pafste; der durch den Kork laufende Stab

gestattete ein Höher- und Tieferstellen. Ein Versuch, die Zelle durch einen vergoldeten Messingbügel zu ersetzen, scheiterte, weil die Flüssigkeit das Messing rasch wegfrifst.

So hergerichtet ist der Apparat noch mit dem Uebelstand behaftet, dafs bei der sehr energischen Oxydation der Phosphor sich sehr leicht entzündet. Der Grund davon scheint der zu sein, dafs der Phosphor unregelmäfsig schmilzt und dabei Wulste bildet, welche zu weit über die Flüssigkeit vordringen. Dadurch wird auch die Fläche, welche man mit Sicherheit aussetzen kann, um vieles vermindert. Um diesen Schwierigkeiten zu begegnen, wurden Uhrgläser, jedes mit einer genügenden Menge Phosphor beschickt, in einer flachen mit Wasser gefüllten Zinnschale bis auf den Schmelzpunkt des Phosphors erwärmt. So erhielt man Phosphorkuchen von gleichmäfsiger Gröfse, deren jeder eine exponirbare Oberfläche von etwa 9 Quadratcentimetern besafs und von denen sechs auf der Glasplatte Platz fanden. Da ferner die äufsere Krümmung der ausgesetzten Theile sehr schwach war, so wurde die Flüssigkeit durch die Flächenwirkung unaufhörlich in kleinen Strömen üher den Phosphor weggezogen, wodurch er nicht nur feucht, sondern auch stets rein und im Zustande des Maximums chemischer Wirksamkeit erhalten wurde.

Aus weiter unten angeführten Versuchen ist ersichtlich, dafs der Ozongehalt der Luft erheblich steigt, wenn man sie durch eine zweite gleiche Glocke, eine dritte u. s. w. hindurchleitet. Da aber die Behandlung von drei oder selbst von zwei mit Glasröhren verbundenen Glocken ohne weitere Vorrichtung sehr beschwerlich ist, so wurden die Glocken in schwere Messingkappen verkittet und durch diese Kappen und die paraffinirten Stopfen Röhren von dickem Glas und ein gläserner Scheibenstab durchgeleitet, welcher unten in der Glocke in einen horizontalen Kreis endete. Letzterer trug ein rundes Bleiblech, welches so geschnitten war, dafs es sich

sehr leicht abheben liefs. Die Kappen wurden dann an einem Brett fest geschraubt, welches in der Mitte eine Oeffnung zum Durchleiten von Röhren besafs. Das Brett endlich hängt mit Ketten zum Auf- und Niederlassen in einem Gestell, welches so hoch sein mufs, dafs man die Glocken leicht aus der Schüssel herausziehen kann. An der Seite jeder Glocke ist ein Thermometer so befestigt, dafs es gerade in die Flüssigkeit eintaucht.

Es fehlte jetzt dem Apparat noch ein zum bequemen Arbeiten sehr wesentliches Stück, nämlich eine biegsame Verbindung zwischen dem Ausgangsrohr und der Waschflasche. Eine solche war aber sehr schwer zu bekommen, weil das Ozon den Gummischlauch zerstört. Auf Vorschlag von Herrn Prof. Silliman versuchte ich verschiedene Arten *„Kerite“-schlauch*, die ich der Güte des Herrn A. G. Day verdanke. Gewogene Mengen von jeder Sorte wurden gleich lange mit gleichen Mengen Ozon behandelt und ihre Veränderungen und Zersetzungsproducte beobachtet. Ohne in die Einzelheiten dieser Experimente einzugehen möge es hinreichen zu erwähnen, dafs die Proben, welche an Gewicht am meisten zunahmen, die gröfste Zersetzung erlitten; einige bröckelten, während andere, deren Gewicht nicht wuchs, weder in Erscheinung noch in physikalischen Eigenschaften sich veränderten. Von diesen wurde der beste gewählt und mit ihm als Muster hat Herr Day das *Ozon widerstehende Kerite* gemacht, welches jetzt in Verbindung mit dem Ozonator und gewöhnlich während dieser Untersuchung gebraucht wird.

Die vorstehenden am Ozonentwickelungsapparat angebrachten Verbesserungen folgten aus einer Reihe quantitativer Versuche; die Resultate jeder Versuchsreihe ergaben Modificationen für die nächste Reihe. Zuerst wurde Phosphor mit Wasser allein und nur eine Glocke angewandt. Die ozonisirte Luft wurde gewaschen und dann durch zwei eine zehnpro-

centige Jodkaliumlösung enthaltende Peligot'sche Röhren gesaugt. Das zweite Rohr wurde aus Vorsicht gebraucht, ist aber in der Praxis unnöthig, weil schon im ersten vollständige Absorption stattfindet. Nach dem Ansäuern mit (von salpetriger Säure freier) Schwefelsäure wurde das freie Jod mit unterschwefligsaurem Natron titrirt. Bei jedem Versuch wurden 9 Liter Luft durch den Apparat gezogen. Bald stellte sich heraus, dafs die Resultate in hohem Grade von der angewandten Temperatur abhängig sind. Der Procentgehalt an Ozon vermindert sich mit dem Abnehmen der Temperatur bis auf Null. Von 0° scheint er nach einem unbekannten Gesetz bis zu einem Maximum zu wachsen und dann mit einer weiteren Erhöhung der Temperatur bis zum Entzündungspunkt des Phosphors wieder zu fallen.

In der folgenden Tabelle ist das in der fünften Reihe aufgeführte Volumverhältnifs dem zweihundertfachen des Volumprocentgehaltes $\frac{Vpc}{0{,}005}$ gleichgesetzt; die sechste Reihe giebt die *Gewichtsprocente* Ozon in Bezug auf den vorhandenen Sauerstoff (ohne Rücksicht auf den Stickstoff), die siebente die entsprechenden *Volumprocente*; beide dienen zur bequemeren Vergleichung dieser Versuche mit anderen, bei welchen nicht Luft, sondern nur Sauerstoff ozonisirt (benutzt) wurde.

I. *Ozon mittelst Phosphor und Wasser.*

T	Mgrm. pro Liter Luft	Gewichts-procent	CC. pro Liter	Volum-verhält-nifs	Gewichts-procent O	Volum-procent O
2°	Nichts	—	Nichts	—	—	—
19,5°	0,615	0,0478	0,290	5,8	0,2065	0,139
25°	0,882	0,0682	0,413	8,3	0,2946	0,198
25°	1,050	0,0812	0,494	9,9	0,3508	0,237
30,5°	0,326	0,0252	0,158	3,1	0,1088	0,073.

Das Maximum liegt, wie man sieht, bei ungefähr 25°; bei dieser Temperatur enthielt die Luft 1 Mgrm. Ozon pro Liter oder ungefähr 0,5 CC. Bei der zweiten Versuchsreihe wurde

anstatt des Wassers eine mit 150 CC. Schwefelsäure versetzte gesättigte Lösung von Kaliumdichromat gebraucht. Bei jedem Versuch wurden 8½ Liter Luft durchgezogen. Folgendes waren die Resultate :

Temperatur	Zeit	$Na_2S_2O_3$
7°	—	0,40 CC.
13° bis 14°	70 Minuten	4,25 „
20°	56 „	6,77 „
21° bis 22°	— „	7,10 „
24°	60 „	8,35 „
30 bis 31,5°	60 „	7,13 „
31° bis 32°	60 „	7,18 „

Danach scheint es, dafs bei einer Temperatur von etwa + 6° *kein* Ozon mehr entwickelt wird und dafs von diesem Punkt an der Procentgehalt steigt, bis die Temperatur bei ungefähr + 24° steht. Auf beiden Seiten dieses Maximums vermindert sich der Procentgehalt in ganz gleicher Weise. Das Maximalproduct war 1,86 Mgrm. pro Liter Luft, entsprechend 0,87 CC.

II. *Ozon mittelst Phosphor und Kaliumdichromat (eine Glocke).*

T	Mgrm. pro Liter Luft	Gewichts-procent	CC. pro Liter	Volum-verhältnifs	Gewichts-procent O	Volum-procent O
7°	0,089	0,0069	0,042	0,8	0,0298	0,020
13,5°	0,945	0,0730	0,441	8,8	0,3154	0,210
20°	1,505	0,1163	0,705	14,1	0,5011	0,336
21,5°	1,580	0,1221	0,741	14,8	0,5270	0,353
24°	1,857	0,1438	0,870	17,4	0,6221	0,415
31,5°	1,590	0,1229	0,745	14,9	0,5314	0,355.

Eine dritte Reihe von Versuchen wurde gemacht um zu bestimmen, ob der Ozongehalt der in dieser Weise ozonisirten Luft vergröfsert werden könnte, wenn man dieselbe durch eine zweite mit Phosphor beschickte Glocke leitet. Jedes Liter der gesättigten Kaliumdichromatlösung enthielt 250 CC. Schwefelsäure.

Temperatur	Luftmenge	Zeit	$Na_2S_2O_3$
13°	2 Liter	—	1,20 CC.
19°	2 „	12 Minuten	2,00 „
21°	2 „	—	2,10 „
23°	3 „	—	3,00 „
24°	3,5 „	20 Minuten	4,00 „
24°	2 „	—	2,60 „
27°	2 „	—	2,25 „

III. *Ozon mittelst Phosphor und Kaliumdichromat (zwei Glocken).*

T	Mgrm. pro Liter Luft	Gewichts-procent	CC. pro Liter	Volum-verhältnifs	Gewichts-procent O	Volum-procent O
13°	1,134	0,0877	0,531	10,6	0,3789	0,255
19°	1,890	0,1460	0,885	17,7	0,6307	0,425
21°	1,985	0,1546	0,929	18,6	0,6696	0,446
23°	1,890	0,1460	0,885	17,7	0,6307	0,425
24°	2,155	0,1701	1,009	20,2	0,7344	0,489
24°	2,457	0,1933	1,151	23,0	0,8338	0,552
27°	2,127	0,1643	0,996	19,9	0,7098	0,478.

Der Procentgehalt an Ozon der in *zwei* Glocken ozonisirten Luft erreicht also ebenfalls sein Maximum bei 24°, aber dieses Maximum ist um 25 pC. höher als der entsprechende mit *einer* Glocke erhaltene Betrag. Im Allgemeinen darf man sagen, dafs die bei einer bestimmten Temperatur mit zwei Glocken erhaltene Ozonmenge in gleichen Raumtheilen Luft um 25 pC. gröfser ist, als die mit einer Glocke erzielte.

Bevor nun die Wirkung von mehr als zwei Glocken auf die Menge des Ozons untersucht wird, dürfte sich der Versuch empfehlen, statt der Kaliumdichromatlösung eine andere Flüssigkeit zu benutzen.

Alkalische Lösungen sind nicht anwendbar wegen der Bildung unterphosphorigsaurer Alkalien und der Entwickelung von Phosphorwasserstoff. Von den Säuren scheint die Schwefelsäure die zweckmäfsigste zu sein, obgleich selbst bei dieser die Möglichkeit der Bildung von Schwefligsäureanhydrid vorliegt. Mischungen von übermangansaurem Kali und dergleichen

Salzen mit verdünnter Säure sind noch nicht versucht. Das übermangansaure Kali würde auch nicht vortheilhaft sein, weil es einerseits ziemlich theuer ist und andererseits, selbst wenn als chemisch rein verkauft, viel chlorsaures Kali enthält. Es wurde nun zunächst eine Mischung von 250 CC. Schwefelsäure und 1000 CC. Wasser angewendet und bei jedem der Versuche, deren Dauer 12 bis 25 Minuten betrug, zwei Liter Luft durchgezogen.

Temperatur	Unterschwefligsaures Natron
25°	1,60 CC.
26°	2,90 „
25°	1,06 „
26°	1,30 „
26°	1,35 „

Diese niedrigen Resultate liefsen vermuthen, dafs der Phosphor theilweise oxydirt war. Ich liefs ihn daher einige Stunden in der Dichromatlösung stehen und wiederholte dann den Versuch. Temperatur 27°. Unterschwefligsaures Natron 1,70 CC. Obgleich dieser Betrag nicht so grofs war, als der bei derselben Temperatur unter sonst gleichen Umständen mit Kaliumdichromatlösung erhaltene, so bestätigte er doch die Richtigkeit der obigen Ansicht und liefs den Gebrauch der Schwefelsäure allein als Bad gänzlich aufgeben. In der folgenden Tabelle sind die Versuche in derselben Ordnung aufgeführt, in der sie angestellt wurden, so dafs dadurch die geringere Wirkung der Schwefelsäure deutlich wird. Das bei 26° erhaltene aufserordentlich grofse Resultat hat seinen Grund darin, dafs der Phosphor vor der Aspiration ungewöhnlich lange mit der Luft in Berührung blieb.

IV. *Ozon mittelst Phosphor und Schwefelsäure (zwei Glocken).*

T	Mgrm. pro Liter Luft	Gewichts-procent	CC. pro Liter	Volum-verhältnifs	Gewichts-procent O	Volum-procent O
25°	1,512	0,1169	0,708	14,2	0,5011	0,340
26°	2,741	0,2119	1,283	25,7	0,9154	0,616

T	Mgrm. pro Liter Luft	Gewichts-procent	CC. pro Liter	Volum-verhältnifs	Gewichts-procent O	Volum-procent O
25°	1,002	0,0775	0,469	9,4	0,3347	0,225
26°	1,229	0,095	0,575	10,5	0,4104	0,276
26°	1,276	0,0986	0,597	11,9	0,4259	0,287
27°	1,607	0,1242	0,752	15,0	0,5365	0,361.

Eine andere verwandte Frage war die, ob ein so *concentrirtes* Bad von Chromsäuregemisch nöthig ist. Um diesen Punkt zu entscheiden wurden 25 Grm. $K_2Cr_2O_7$ mit 1250 CC. H_2O und 150 CC. H_2SO_4 versetzt. Die Bestimmungen wurden absichtlich bei der Temperatur des Maximums gemacht.

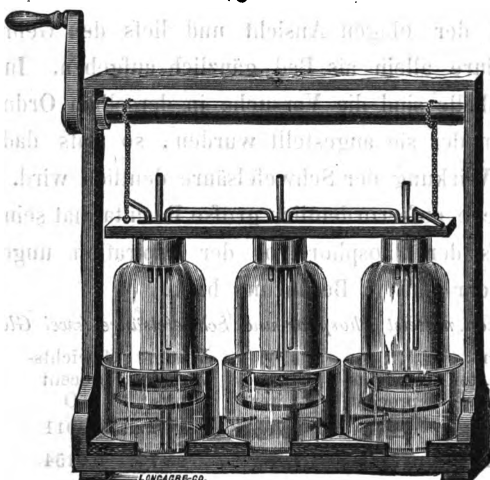
Temperatur	$Na_2S_2O_3$
26,5°	2,00 CC.
26,5°	2,18 „

V. *Ozon mittelst Phosphor und Kaliumdichromat, verdünnt (zwei Glocken).*

T	Mgrm. pro Liter Luft	Gewichts-procent	CC. pro Liter	Volum-verhältnifs	Gewichts-procent O	Volum-procent O
26,5°	1,890	0,1460	0,885	17,7	0,6307	0,425
26,5°	2,060	0,1592	0,965	19,3	0,6868	0,461.

Diese Resultate, wenn auch nicht so gut wie die mit einer concentrirteren Lösung erhaltenen, waren doch so befriedigend und constant, dafs die verdünnte Chromsäuremischung für den ferneren Gebrauch adoptirt wurde.

Fig. 1.



Die höheren Resultate, welche bei Anwendung von zwei Glocken erhalten waren, liefsen es zweckmäfsig erscheinen, deren drei zu benutzen und dieselben in möglichst handlicher Form zusammenzustellen. Die benutzte Einrichtung ist in Fig. 1 gezeichnet. Die angegebenen Temperaturen wurden von den in den drei Glocken angebrachten Thermometern abgelesen und geben das Mittel aus drei zu Anfang, in der Mitte und am Ende eines jeden Versuchs gemachten Ablesungen. Wenn Apparat und Bad die gewünschte Temperatur hatten, so wurden die Glocken mit einer Bewegung der Kurbel so weit gehoben, dafs die Phosphorkuchen eine gleichmäfsige Oberfläche aussetzten. Bei jedem Versuch wurden zunächst *schnell* 8 Liter Luft durchgezogen, um das Ozon aus dem Apparat zu entfernen und sodann in je 10 bis 20 Minuten ein, zwei oder mehr Liter *ozonisirte* Luft durchgesaugt und in Jodkalium absorbirt. Die gefundenen Zahlen sind sämmtlich gegeben, obgleich sie nicht mit der gehofften Regelmäfsigkeit steigen. Die Ursache dieser Unregelmäfsigkeit war die Schwierigkeit der vollständigen Mischung der ozonisirten Luft in den drei Glocken. Die Beseitigung dieses Uebelstands würde einen zu grofsen Zeitverlust mit sich gebracht haben.

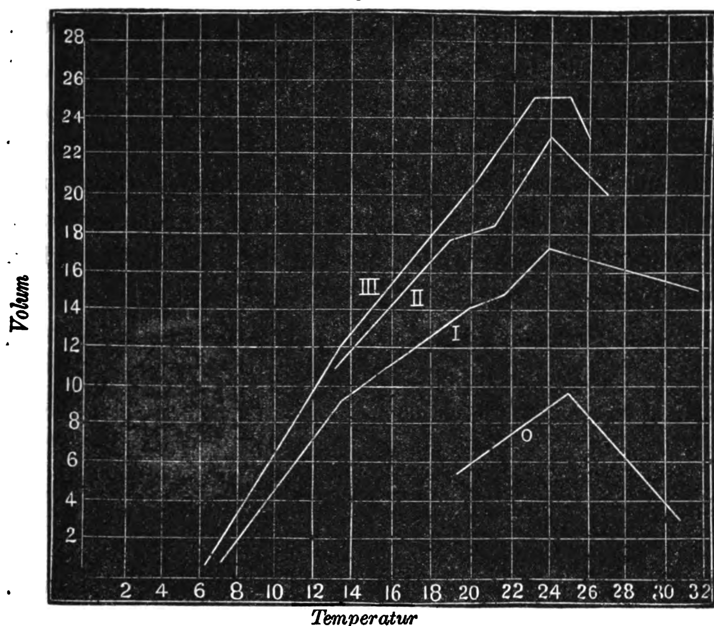
Temperatur	Luftmenge	Zeit	$Na_2S_2O_3$ pro Liter
6,3°	3 Liter	15 Minuten	0,038 CC.
6,3°	4 „	20 „	0,038 „
10,63°	2 „	15 „	0,08 „
11,10°	2 „	13 „	0,10 „
11,21°	2 „	15 „	0,20 „
12,22°	2 „	15 „	0,225 „
12,22°	2 „	13 „	0,215 „
13,33°	2 „	20 „	0,68 „
13,33°	2 „	10 „	0,60 „
14,99°	2 „	15 „	0,40 „
14,99°	2 „	15 „	0,40 „
15,88°	2 „	15 „	0,42 „

Temperatur	Luftmenge	Zeit	$Na_2S_2O_3$ pro Liter
16,11°	1 Liter	10 Minuten	0,66 CC.
16,11°	1 „	10 „	0,68 „
17°	2 „	15 „	0,84 „
17,5°	3 „	18 „	0,61 „
20°	2 „	18 „	1,15 „
22,78°	2 „	15 „	1,52 „
22,78°	2 „	10 „	1,32 „
25°	2 „	15 „	1,42 „
26,11°	2 „	13 „	1,30 „
26,11°	2 „	10 „	1,20 „

VI. *Ozon mittelst Phosphor und Kaliumdichromat verdünnt (drei Glocken).*

T	Mgrm. pro Liter Luft	Gewichts-procent	CC. pro Liter	Volum-verhältniſs	Gewichts-procent O	Volum-procent O
6,3°	0,0624	0,0048	0,029	0,6	0,0208	0,014
10,63°	0,1512	0,0116	0,071	1,4	0,0501	0,034
11,1°	0,1890	0,0146	0,089	1,8	0,0631	0,043
11,21°	0,378	0,0292	0,177	3,5	0,1262	0,085
12,22°	0,416	0,0321	0,195	3,9	0,1391	0,093
13,33°	1,285	0,0993	0,602	12,0	0,4290	0,289
13,33°	1,134	0,0876	0,531	10,6	0,3784	0,255
14,99°	0,756	0,0587	0,354	7,1	0,2536	0,170
15,88°	0,794	0,0618	0,372	7,4	0,2678	0,179
16,11°	1,285	0,0993	0,602	12,0	0,4290	0,289
17°	1,588	0,1229	0,745	14,9	0,5309	0,355
17,5°	1,153	0,0889	0,540	10,8	0,3840	0,259
20°	2,170	0,1677	1,018	20,4	0,7245	0,486
22,78°	2,684	0,2075	1,257	25,1	0,8964	0,603
25°	2,684	0,2075	1,257	25,1	0,8964	0,603
26,11°	2,457	0,1902	1,151	23	0,8212	0,552
26,11°	2,268	0,1778	1,062	21,2	0,7690	0,510.

Fig. 2.



Aus dieser Tafel und der begleitenden Figur (Fig. 2), welche die Abhängigkeit der Volume von den entsprechenden Temperaturen darstellt, ist leicht ersichtlich, dafs das Maximum in jedem Versuch bei ungefähr 24° C. lag. Während sich in den krummen Linien eine allgemeine Aehnlichkeit zeigt, so sieht man doch, dafs III verhältnifsmäfsig nicht so weit jenseits II als II jenseits I liegt. Daher würde es kaum vortheilhaft sein, eine gröfsere Zahl von Glocken als drei anzuwenden. Unter 6° wird wahrscheinlich kein Ozon entwickelt und auch möglicherweise keins über 38°. Je mehr die Temperatur sich 44°, dem Schmelzpunkt des Phosphors, nähert, desto mehr oxydirt und desto leichter entzündet sich der Phosphor. Wenn man einige für die Curve I bestimmte Zahlen in die allgemeine Formel einsetzt, so findet man, dafs sie eine schiefe Hyperbel der ersten Klasse bildet. Eine wissenschaftliche Bedeutung möchte ich

dieser eigenthümlichen Erscheinung nicht beilegen. Der praktische Werth der Curve aber ist sehr oft geprüft worden und jedesmal war es möglich zu bestimmen, wieviel der zu prüfenden Substanz ozonisirt wurde.

Obgleich der Maximalbetrag an Ozon 2,5 Mgrm. pro Liter Luft nur wenig übersteigt, so läfst sich doch die Ozonmenge unbegrenzt vermehren, da man den Ozonator mit der Pumpe verbinden und ohne weitere Aufsicht Tag und Nacht wirken lassen kann.

Zum Schlusse möchte ich meine Anerkennung für den Beistand meines Assistenten Dr. Edgar Everhart bei den obigen Versuchen aussprechen.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle a. S.

(Eingelaufen den 12. April 1879.)

---

102. Ueber die Producte der Oxydation des Di- und Triacetonamins, besonders über die Amidodimethylessigsäure, Amidodimethylpropionsäure und die Imidodimethylessig-dimethylpropionsäure;

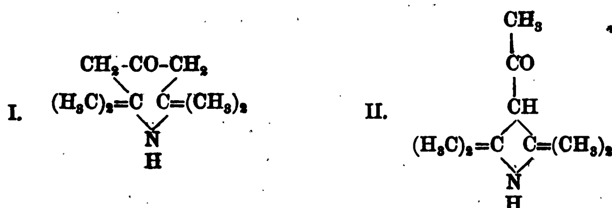
von *W. Heintz.*

Aus den Resultaten meiner bisherigen Untersuchungen über das Triacetonamin habe ich den Schlufs gezogen, dafs dasselbe vom Ammoniak so derivirt, dafs nicht ein Wasserstoffatom desselben, sondern zwei gegen organische Combinationen ausgetauscht sind und dafs die drei Acetonmolecule in demselben in der Weise combinirt sind, dafs, indem die

Sauerstoffatome von zweien derselben in Verbindung mit je einem Wasserstoffatom des Ammoniaks und je einem Wasserstoffatom des dritten Acetonmoleculs in Form von Wasser ausgetreten sind, die damit verbunden gewesenen Kohlenstoffatome die Verkettung des Ammoniakrestes, des Imids, mit dem Rest des dritten Acetonmoleculs vermitteln.

Es blieb mir nur das eine zweifelhaft, ob nämlich die beiden Wasserstoffatome des dritten Acetonmoleculs, welche bei jenem Processe zur Wasserbildung dienen, einer oder den zwei Methylgruppen des letzteren entnommen werden, oder mit anderen Worten, ob die mittleren Kohlenstoffatome der zwei den Sauerstoff dabei abgebenden Acetonmolecule im Triacetonamin an ein und dasselbe oder an beide Endkohlenstoffatome des dritten Acetonmoleculs gekettet sind.

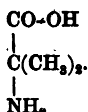
Deshalb habe ich mir die Aufgabe gestellt, zu entscheiden, ob die chemische Structur des Triacetonamins ausgedrückt wird durch die Formel I oder II :



Wenn die Acetonbasen in einer Reihe von Fällen neben ihren basischen Eigenschaften auch charakteristische Eigenschaften der Ketone wiedergeben, so darf erwartet werden, dafs sie sich auch bei der Oxydation wie die Ketone verhalten, also dem Popoff'schen Gesetze folgen werden. Ist dem so, so kann durch Untersuchung der Oxydationsproducte des Triacetonamins die Frage entschieden werden, ob die Formel I oder die Formel II die Structur des Triacetonamins ausdrückt. Im ersteren Falle mufs Essigsäure und eine einbasische Säure entstehen, im letzteren Falle kann Essigsäure nicht entstehen

und das Oxydationsproduct mufs eine zweibasische Säure sein und zwar eine zweibasische Imidsäure analoger Art, wie die von mir entdeckte Diglycolamidsäure.

Doch erscheint es von Interesse, vorher die Art und Weise kennen zu lernen, wie die einfacher constituirte Acetonbasis, das Diacetonamin, dessen Structur feststeht, durch die Oxydation verändert wird. Nach dem Popoff'schen Gesetz mufs diese Basis durch Oxydation zunächst übergehen in Essigsäure und in eine Amidobuttersäure und zwar in die Amidodimethylessigsäure :



Wird schwefelsaures Diacetonamin mit dem doppelten Gewichte übermangansauren Kali's gemischt und mit Wasser übergossen, dem eine zur Zersetzung des letzteren genügende Menge Schwefelsäure beigegeben ist, so setzt sich nach und nach aus der Lösung ein schwarzes Pulver ab, während die dunkelrothe Flüssigkeit allmälig heller wird. Aber erst nach 16 Tagen war bei meinem Versuche, zu dem nur 1 Grm. Diacetonaminsalz verwendet worden war, die Flüssigkeit vollständig entfärbt. Wird sie klar filtrirt und der Destillation unterworfen, so resultirt ein saures Destillat, in dem nach der Neutralisation nur eine sehr kleine Menge Ameisensäure mittelst Quecksilberchlorid nachgewiesen werden kann. Dagegen ist es reich an Essigsäure. Das daraus dargestellte Silbersalz enthielt 64,78 pC. Silber.

0,1181 Grm. hinterliefsen geglüht 0,0765 Silber.

Wird der Destillationsrückstand mit kohlensaurem Kali übersättigt und verdunstet, so verbreitet sich der Geruch nach Ammoniak und Mesityloxyd, offenbar von der Oxydation entgangenem Diacetonamin herstammend.

Wird die Lösung zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Alkohol extrahirt, die Alkohollösung wieder verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure neutralisirt, so löst Alkohol aus der nochmals zur Trockne gebrachten Substanz einen Körper auf, der mit Kupferoxyd und Wasser gekocht eine tiefblaue Lösung giebt, die beim Verdunsten blaue blätterige Krystalle absetzt.

Ganz ähnlich verhält sich das schwefelsaure Diacetonamin bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure in der Kochhitze. Beim Kochen von 1 Th. desselben mit 1,8 Th. chromsauren Kali's (welche Menge gerade genügt, um das Diacetonamin in Essigsäure und Amidodimethylessigsäure überzuführen), 3 Th. Schwefelsäure und circa 10 Th. Wasser geht eine saure Flüssigkeit über, während der Inhalt des Kochgefäfses allmälig eine dunkelgrüne Farbe annimmt. Das Destillat enthält Ameisensäure, aber namentlich reichlich Essigsäure. Auch das bei diesem Versuch, der nur mit 1 Grm. des Diacetonamins angestellt wurde, resultirende essigsaure Silber habe ich analysirt. Ich *) fand darin 64,57 pC. Silber.

Bei der weiteren Untersuchung zeigte sich die von der Destillation rückständige Lösung ebenfalls fähig, Kupferoxyd mit tiefblauer Farbe aufzulösen. Hier machte ich aber die Beobachtung, dafs zwei Substanzen aus dem Diacetonamin durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure entstehen, welche beide Kupferoxyd mit tiefblauer Farbe auflösen, wovon aber die eine in Alkohol leicht, die andere nicht oder wenigstens sehr schwer löslich ist.

In Folge dieser Beobachtung und der zweiten, die ich später machte, — dafs, wenn die Quantität der zur Zersetzung des chromsauren Kali's angewendeten Schwefelsäure die äquivalente Menge nicht bedeutend übersteigt und das Mengen-

*) 0,1338 Grm. gaben 0,0864 Silber.

verhältnifs zwischen jenem Salz und dem zu oxydirenden schwefelsauren Diacetonamin 1,8 : 1 beträgt, nicht alle Chromsäure reducirt wird, selbst wenn dann später noch mehr Schwefelsäure hinzugefügt wird, — ergiebt sich als beste Methode zur Untersuchung der Oxydationsproducte des Diacetonamins die folgende.

Das Material dazu ist das saure oxalsaure Diacetonamin, das aber zuvor zweckmäfsig in das neutrale schwefelsaure Salz umgewandelt wird.

100 Th. reinen kohlensauren Kalks werden in Essigsäure aufgelöst und zu dieser Lösung 200 Th. wasserhaltigen schwefelsauren Kalks, endlich die Lösung von 446 Th. reiner Krystalle von saurem oxalsauren Diacetonamin hinzugefügt. Nach anhaltendem Erhitzen der Mischung wird filtrirt, im Wasserbade möglichst concentrirt und der syrupartige Rückstand in kochendem Alkohol aufgelöst. Beim Erkalten scheidet sich dann ein Theil des schwefelsauren Diacetonamins in kleinen Krystallen ab. Die davon getrennte Mutterlauge wird von Neuem auf ein kleines Volumen gebracht und der wieder dickflüssige Rückstand nochmals in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich eine neue Portion des schwefelsauren Salzes ab. Mit der Mutterlauge wird dieselbe Operation so oft wiederholt, als sich noch schwefelsaures Diacetonamin abscheiden läfst.

30 Grm. dieses Salzes werden mit 54 Grm. sauren chromsauren Kalis in zweihundert CC. Wasser heifs gelöst und zu der Mischung ein Gemisch von 90 bis 100 Grm. Schwefelsäure mit 100 CC. Wasser hinzugefügt. Die Mischung wird unter häufigem Ersatz des verdunstenden Wassers so lange destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirt.

Hat man nicht zu wenig des schwefelsauren Salzes in Arbeit genommen, so bemerkt man in dem Condensationsrohr des Liebig'schen Kühlers den Absatz einer kleinen Menge

eines weifsen amorphen Körpers, der zum Theil auch in die abdestillirte Flüssigkeit hinüber gespült wird und sich abfiltriren läfst. Die Menge desselben war indessen bei meinem Versuche so gering (nur einige Milligramm betragend), dafs eine weitere Untersuchung unmöglich war. Ich habe indefs nicht Ursache zu zweifeln, dafs in demselben Dioxymethylen vorlag; denn ich fand es nicht deutlich krystallinisch, geschmacklos und fast geruchlos, in der Wärme scharf riechend und es verflüchtigte sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam.

Wird das Destillat mit kohlensaurem Natron genau gesättigt und die Lösung verdunstet, so bleibt ein weifses Salz zurück, welches aus ameisensaurem und essigsaurem Natron besteht.

Die Ameisensäure kann darin leicht durch Quecksilberchlorid nachgewiesen werden, die Essigsäure durch salpetersaures Silber. Das essigsaure Silber habe ich analysirt *) und darin 64,80 pC. Silber gefunden.

Zur Entfernung des Chromoxyds aus dem Destillationsrückstand neutralisirt man ihn nahezu mit Barythydrat, setzt kohlensaures Kali in genügendem Ueberschufs hinzu und kocht einige Zeit. Hierbei entwickelt sich immer noch etwas Ammoniak- und Mesityloxydgeruch, ein Beweis, dafs nicht die ganze Menge des Diacetonamins oxydirt worden ist. Dann wird der Niederschlag durch Filtration getrennt und ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure genau neutralisirt, verdunstet und das darin enthaltene schwefelsaure Kali möglichst durch Krystallisation und Abwaschen mit kaltem Wasser getrennt.

Die so nach und nach gesammelten Mengen von schwefelsaurem Kali müssen noch auf organische Substanz untersucht werden. Es geschieht diefs am besten so, dafs man eine Probe desselben pulvert, trocknet und in einem Probirgläschen er-

*) 0,2577 Grm. hinterliefsen geglüht 0,1670 Silber.

hitzt. So lange hierbei Sublimation eines farblosen, nadelförmigen, krystallinischen Körpers nicht beobachtet wird, kann das schwefelsaure Kali verworfen werden. Das ein solches Sublimat liefernde mufs aufbewahrt werden.

Die letzten Mutterlaugen werden endlich im Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, der den gröfsten Theil der organischen Substanz löst, einen geringen Antheil derselben nebst dem noch vorhandenen schwefelsauren Kali ungelöst läfst. Letzteres wird mit absolutem Alkohol vollkommen ausgewaschen.

Sämmtliche noch organische Substanzen enthaltenden Antheile des schwefelsauren Kalis werden mit etwa zwei Dritteln ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure, die vorher mit wenig Wasser versetzt und wieder erkaltet ist, vermischt, in der Wärme gelöst und durch Verdunsten im Wasserbade vom Wasser möglichst befreit. Nach dem Erkalten wird absoluter Alkohol hinzugefügt und das dadurch abgeschiedene schwefelsaure Kali durch Filtration getrennt. Nach Zusatz von Wasser wird das Filtrat nochmals verdunstet und der Rückstand noch einmal auf ganz gleiche Weise von einem kleinen Rest von schwefelsaurem Kali befreit.

Die davon abfiltrirte Alkohollösung, welche die schwefelsaure Verbindung der organischen Substanz enthält, wird durch Kochen mit Wasser vom Alkohol befreit und mit Barythydrat genau neutralisirt. Die nun filtrirte Flüssigkeit hinterläfst beim Verdunsten einen in kleinen tafelförmigen oder blätterigen Krystallen anschiefsenden Körper, der indessen noch mit schwefelsaurem Kali verunreinigt ist. Um ihn zu reinigen kann er aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Ich habe es jedoch vorgezogen, die in Wasser schwerer lösliche und leichter durch Umkrystallisiren zu reinigende Kupferverbindung darzustellen und zu analysiren, weil die Menge der mir zu Gebote stehenden noch unreinen Substanz, obgleich ich im Ganzen

über 50 Grm. des schwefelsauren Diacetonamins oxydirt habe, nur etwa 1 Grm. betrug und durch Bestimmung des Kupfers in der Kupferverbindung noch ein weiteres Fundament für die Feststellung des Moleculargewichts der Säure geboten war.

Zur Darstellung derselben, wie überhaupt aller Kupferverbindungen von Amidosäuren aus der freien Säure, ist das geglühte Kupferoxyd nicht brauchbar. Es ist aber auch nicht zweckmäfsig, sich dazu des durch Alkali kochend gefällten schwarzen Kupferoxydhydrats zu bedienen, weil es nicht oder kaum möglich ist, die Säure damit ganz zu sättigen. Am zweckmäfsigsten verfährt man auf die Weise, dafs man eine genügende Menge Barythydratlösung mit so viel schwefelsaurer Kupferlösung versetzt, dafs die Mischung eben die alkalische Reaction verloren hat und dafs man nun die Lösung der Amidosäure hinzufügt. Man erwärmt dann längere Zeit im Wasserbade und kocht schliefslich. Färbt sich der Niederschlag dabei grau, so ist genügend Kupferoxyd vorhanden und die Säure mit Kupferoxyd gesättigt. Man filtrirt heifs ab, wäscht aus und dampft die schön blaue Lösung zur Krystallisation ein.

Die so aus der mir vorliegenden Substanz dargestellte und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigte Kupferverbindung, welche sich als frei von Krystallwasser erwiesen hatte, hat mir bei der Analyse folgende Resultate geliefert.

I. 0,2446 Grm. lieferten 0,3235 Kohlensäure, 0,1353 Wasser und 0,0728 Kupferoxyd.

II. 0,2192 Grm. gaben 0,2877 Kohlensäure, 0,1179 Wasser und 0,0652 Kupferoxyd.

III. 0,2017 Grm. gaben 0,1457 Platin.

	Berechnet für $C_8H_{16}N_2O_4Cu$	Gefunden I.	II.	III.	Mittel
Kohlenstoff	35,90	36,07	35,79	—	35,93
Wasserstoff	5,98	6,14	5,98	—	6,06
Stickstoff	10,47	—	—	10,26	10,26
Sauerstoff	23,94	—	—	—	24,00
Kupfer	23,71	23,76	23,74	—	23,75
	100.				100.

Für diese Verbindung ergiebt sich hiernach die Formel $C_8H_{16}CuN_2O_4$ und die Zusammensetzung der freien Säure kann durch die Formel $C_4H_9NO_2$ ausgedrückt werden, welche die der *Amidobuttersäure* ist. Es ist diefs dieselbe Substanz, welche ich *) schon einmal als Zersetzungsproduct des Diacetonamins und zwar bei Einwirkung der Blausäure auf das salzsaure Salz desselben beobachtet habe. Auch damals hatte ich nur das Kupfersalz derselben analysiren können.

Die Kupferverbindung bildet tief violette Krystallblätter, die in Wasser nicht besonders leicht, in Alkohol aber nur sehr wenig löslich sind. Die kochend concentrirte wässerige Lösung ist äufserst intensiv blau gefärbt und selbst auch die kalt concentrirte Lösung besitzt intensiv blaue Farbe. Zerrieben liefern die Krystalle ein schön veilchenblaues Pulver. Werden sie erhitzt, so erzeugt sich ein weifses krystallinisches Sublimat, das kaum die freie Säure sein kann, weil die Verbindung dazu zu wenig Wasserstoff enthält. Leider stand mir zu wenig Substanz zu Gebote, als dafs ich die Natur desselben hätte ermitteln können.

Die freie Säure bildet, wie schon oben erwähnt, farblose, glasglänzende, süfs schmeckende, tafelförmige oder blätterige Krystalle. Erstere erscheinen als rhombische Tafeln. Die Winkel der Rhombenflächen betragen etwas über 80° und etwas unter 100° (mittelst des Mikrogoniometers gemessen). In Wasser sind sie ziemlich leicht, in Alkohol aber nicht oder doch nur sehr wenig löslich. Die wässerige Lösung erscheint vollkommen neutral. Beim Erhitzen liefert die Substanz ein weifses Sublimat, das theilweise wenigstens krystallinisch ist und wahrscheinlich aus der unveränderten Säure besteht. Wenigstens habe ich dabei Bildung von Wasser oder einem

---

*) Diese Annalen **192**, 343.

sonstigen anderen Körper nicht beobachten können. Zur weiteren Untersuchung mangelte mir bis jetzt das Material.

Die Alkohollösungen, welche von dem Gemisch von schwefelsaurem Kali und der oben beschriebenen Amidobuttersäure abfiltrirt sind, enthalten, wie schon gesagt, die Hauptmasse der durch Oxydation aus dem Diacetonamin entstandenen organischen Substanz. Um diese daraus rein abzuscheiden, wird die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, durch Abdampfen vom Alkohol befreit und nun wie oben beschrieben mit der durch Fällung von Barythydratlösung mittelst der äquivalenten Menge schwefelsauren Kupfers erhaltenen Mischung versetzt. Die nach längerer Digestion und Kochen abfiltrirte tiefblaue Flüssigkeit wird zur Krystallisation verdunstet und so viel als möglich von dem krystallisirbaren Kupfersalz abgeschieden.

Die davon getrennte Mutterlauge hinterläfst beim Verdunsten eine nicht bedeutende Menge eines tiefblauen Syrups, der im Wasserbade zu einer pulverisirbaren Substanz eintrocknet. Dieses Pulver hinterläfst, wenn mit absolutem Alkohol ausgekocht, noch eine kleine Menge des weiter oben beschriebenen amidobuttersauren Kupfers, während die davon getrennte Alkohollösung warm mit etwas Aether versetzt, eine geringe Quantität eines mehr grünlichblauen extractähnlichen Niederschlags liefert und beim Erkalten noch einige blaue Krystalle von Kupfersalz ausscheidet. Dieses Kupfersalz kann durch Umkrystallisiren leicht vollkommen rein erhalten werden.

Die Analysen führten zu folgenden Zahlen :

I. 0,2076 Grm. verloren bei 110° C. 0,0227 Wasser und hinterließen geglüht 0,0498 Kupferoxyd.

II. 0,2606 Grm. verloren bei 145° C. 0,0282 Wasser.

III. 0,3200 Grm. verloren bei 145° C. 0,0345 Wasser.

IV. 0,2186 Grm. der wasserfreien Substanz hinterließen geglüht 0,0592 Kupferoxyd.

V. 0,3098 Grm. verloren bei 145° C. 0,0364 Wasser und hinterließen geglüht 0,0742 Kupferoxyd.

VI. 0,3152 Grm. verloren bei 145° C. 0,0346 Wasser.

VII. 0,2128 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0,3169 Kohlensäure, 0,1326 Wasser und 0,0572 Kupferoxyd.

VIII. 0,2231 Grm. derselben lieferten 0,3324 Kohlensäure und 0,1364 Wasser.

IX. 0,2843 Grm. verloren bei 145° C. 0,0305 Wasser.

X. 0,2725 Grm. gaben 0,1766 Platin.

Aus den Analysen I, II, III, V, VI, IX ergiebt sich im Mittel ein Gehalt von 10,84 pC. Krystallwasser, aus den Analysen I, IV, V, VII im Mittel ein Gehalt des wasserfreien Salzes von 21,50 pC. Kupfer. Die Analysen VII, VIII, IX aber führen zu folgenden Resultaten, in welche die oben erwähnte Mittelzahl für den Kupfergehalt aufgenommen ist.

	Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2O_4Cu$	Gefunden VII.	Gefunden VIII.	Gefunden X.	Mittel
Kohlenstoff	40,62	40,61	40,63	—	40,62
Wasserstoff	6,77	6,92	6,80	—	6,86
Stickstoff	9,48	—	—	9,21	9,21
Sauerstoff	21,67	—	—	—	21,81
Kupfer	21,46	—	—	—	21,50
	100.				100.

Hiernach ist die Formel für diesen Körper $C_{10}H_{20}N_2O_4Cu$ und die der wasserhaltigen Substanz $C_{10}H_{20}N_2O_4Cu + 2H_2O$, welche 10,86 pC. Wasser verlangt, während im Mittel 10,84 pC. gefunden sind. Die Formel für die Amidosäure selbst mufs also sein $C_5H_{11}NO_2$. Sie besitzt die Zusammensetzung einer *Amidovaleriansäure*.

Die Eigenschaften der analysirten Substanz sind folgende. In Wasser löst sich dieselbe in der Wärme etwas mehr als in der Kälte, beide Lösungen aber sind tiefblau gefärbt. Durch Kalihydrat wird daraus der gesammte Kupfergehalt niedergeschlagen. Auch in Alkohol sind die Krystalle löslich. Selbst kalter absoluter Alkohol färbt sich, wenn er damit geschüttelt wird, tiefblau. In Aether lösen sie sich nicht. Die Krystalle, welche sich aus der heifs concentrirten wässerigen Lösung beim Erkalten ausscheiden, sind meist nur klein. Durch frei-

willige Verdunstung der Lösung entstehen aber auch gröfsere Krystalle von 2 bis 3 MM. Länge, die mefsbar sind.

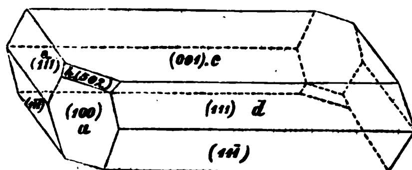
Herr Dr. Lüdeke, welcher die Freundlichkeit gehabt hat, dieselben einer sorgfältigen krystallographischen Untersuchung zu unterwerfen, theilt mir darüber Folgendes mit :

Die krystallographischen Constanten des amidodimethylpropionsauren Kupfers.

Die schönen glas- bis diamantglänzenden blauen Krystalle dieser Verbindung gehören dem monoklinen Krystallsystem an. Der Berechnung wurden zu Grunde gelegt :

$$\left.\begin{matrix}(00\bar{1}) & : & (100) \\ c & : & a\end{matrix}\right\} = 93^\circ 24', \quad \left.\begin{matrix}(111) & : & (1\bar{1}1) \\ d & : & e\end{matrix}\right\} = 67^\circ 53',$$

$$\left.\begin{matrix}(001) & : & (111) \\ c & : & d\end{matrix}\right\} = 103^\circ 20'.$$



Aus diesen Daten folgt unmittelbar die Axenschiefe β (Neigung der Verticalaxe c zur Brachydiagonale a) gleich 93°24′ und X′, der Winkel der Pyramide — P gleich 33°57′, endlich Z′ der Mittelkantenwinkel der Pyramide — P gleich 76°40′.

Das Verhältnifs der Brachyaxe a zur Makroaxe b zur Verticalaxe c kann aus diesen Daten gefunden werden = a : b : c = 1,3607 : 1 : 3,1857.

Ferner ist Y′, der Winkel der Pyramide —P, welchen die Fläche d mit dem Makropinakoïd bildet, gleich 60°24′. Die Winkel der Pyramide P finden sich wie folgt : der makrodiagonale Polkantenwinkel 2 X = 70°30,6′, der brachydiagonale Polkantenwinkel Y = 58°51,2′, endlich der Mittelkantenwinkel Z = 73°19,6′.

Winkeltabelle :

Krystallsystem monoklin,

$\beta = 93^\circ 24'$,

a : b : c = 1,3607 : 1 : 3,1857,

$\mu' = 27^\circ 47,4'$, $\varrho = 17^\circ 25,6'$, $\sigma = 31^\circ 30,9'$.

	Berechnet	Gemessen
—P	—	X 33°57′
Y′	60°24′	—
	—	Z′ 76°40′
P. 2X	70°30,6′	—

	Berechnet		Gemessen
Y	58°51,2′		—
Y + Y′	119°15,2′	119°15,4′ am Krystall 3 119°14,8′ „ „ 2	—
Z	73°19,6′		—
Z + Z′	149°59,6′	(111) : (11$\bar{1}$) 149°50′ am Krystall 1	—

	Combinationskanten aus vorstehenden berechnet	Gemessen
Y′	(100) : (111) 119°36′	119°30,6′ am Krystall 3
Z	(001) : (111) 106°40,4′	106°47,4′ „ „ 1

Ueber die Bezeichnung μ' u. s. w. ist Klein's Einleitung in die Krystallberechnung nachzulesen S. 227 und folgende.

Neben der Basis 0P (001) c, dem Makropinakoïd $\infty\bar{P}\infty$ (100) a sind die Flächen der positiven Pyramide + P und die der negativen — P entwickelt, endlich aber findet sich auch ein Makrodoma $^5/_2$ ′$\bar{P}$′ ∞ (502) h an den Krystallen vor. Die Spaltbarkeit ist sehr vollkommen parallel 0 P (c); die Härte ist unter der des Talks. Die optischen Elasticitätsaxen liegen parallel und senkrecht zur Symmetrieebene, wenn man durch die Basis der Blättchen blickt.

Um die freie Säure darzustellen löst man die reine Kupferverbindung in Wasser auf und zersetzt die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas. Gewöhnlich befindet sich das gebildete Schwefelkupfer in dem Zustande so feiner Vertheilung, dafs es durch das Filtrum hindurch läuft. Um es in Flocken abzuscheiden und also durch Filtration trennbar zu machen mufs dann etwas Schwefelsäure hinzugesetzt werden. Aus dem Filtrat kann diese durch Neutralisation mit Barytwasser leicht wieder entfernt werden.

Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit hinterläfst beim Verdunsten im Wasserbade einen farblosen Syrup, der schliefslich in Krystalle übergeht, die aber in Wasser so leicht löslich sind, dafs sie mit Hülfe dieses Lösungsmittels nicht gut umkrystallisirt werden können.

Bringt man die Substanz im Wasserbade zur staubigen Trockne, so löst sich der Rückstand in absolutem Alkohol (100 pC.) selbst beim Kochen nur schwierig auf und die nach

sehr anhaltendem Kochen gesättigte filtrirte Lösung setzt beim Erkalten nichts ab. Ueberschichtet man sie nun mit absolutem Aether, so trübt sich die Grenzfläche beider Flüssigkeiten und nach einiger Zeit scheiden sich kugelige Aggregate sehr feiner weifser mikroskopischer Nädelchen in nicht sehr grofser Menge aus. Diese Nadeln sind wasserfrei. Werden sie mit absolutem Alkohol gewaschen, geprefst und an der Luft getrocknet, so verlieren sie bei 105° C. nur unbedeutend an Gewicht. 0,2972 Grm. gaben dabei nur 0,0013 Wasser ab.

Wird dagegen die Säure mit Alkohol gekocht, der etwas Wasser enthält, so löst sie sich in reichlicher Menge. Meist bleibt die Lösung beim Erkalten ebenfalls klar.

Wird sie aber nun mit Aether überschichtet, so sind zwar anfänglich die Erscheinungen dieselben, wie bei Anwendung von absolutem Alkohol. Hier aber scheiden sich nach und nach ziemlich grofse, wasserklare Krystalle aus, die mit absolutem Alkohol abgespült und zwischen Fliefspapier geprefst die reine wasserhaltige Amidovaleriansäure darstellen.

Die Analysen dieser Krystalle führten zu den folgenden Zahlen :

I. 0,3084 Grm. verloren bei 105° C. 0,0409 Wasser.

II. 0,2457 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0,4603 Kohlensäure und 0,2102 Wasser.

III. 0,4617 Grm. verloren bei 105° C. 0,0617 Wasser.

IV. 0,2274 Grm. der entwässerten Krystalle gaben 0,1904 Platin.

Es ergiebt sich demnach folgende Zusammensetzung der wasserfreien Verbindung :

	Berechnet für $C_5H_{11}NO_2$	Gefunden
Kohlenstoff	51,28	51,10
Wasserstoff	9,40	9,51
Stickstoff	11,97	11,90
Sauerstoff	27,35	27,49
	100.	100.

Die wasserhaltige Substanz ist aber nach der Formel $C_5H_{11}NO_2 + H_2O$ zusammengesetzt, welche 13,33 pC. Wasser erfordert, während im Mittel 13,31 pC. gefunden worden sind.

Die Resultate dieser Analysen stimmen so vollkommen zu denen, welche bei der Analyse des Kupfersalzes gewonnen sind, dafs die Zusammensetzung der Säure durch obige wenige Bestimmungen genügend gesichert erscheint, und dafs die Verbindung eine *Amidovaleriansäure* ist, geht aus ihren Eigenschaften mit Sicherheit hervor.

Die wasserhaltige Säure bildet farblose, durchsichtige, glasglänzende Krystalle, deren Gestalt sich wegen mangelhafter Ausbildung derselben bisher nicht hat feststellen lassen.

Die Lösung derselben in Wasser reagirt vollkommen neutral. Dieses Lösungsmittel nimmt sehr viel davon auf, so dafs erst die warme syrupdicke Lösung beim Erkalten Krystalle absetzt. Absoluter Alkohol nimmt davon nur wenig auf. Dagegen löst sie ein nur wenig Wasser enthaltender Alkohol schon in reichlicher Menge. In Aether ist sie nicht löslich.

Die entwässerten Krystalle können bis 180° C. erhitzt werden, ohne zu schmelzen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 217° C. Aber bei 180° sublimiren sie schon langsam in Form feiner aber kurzer Nadeln. Steigert man die Temperatur bis über den Schmelzpunkt, so verflüchtigt sich die Substanz schneller unter Bildung von Wasser, Ammoniak und einer schon bei 63 bis 64° C. schmelzbaren, durch den Geruch an Buttersäure und Valeriansäure erinnernden Substanz, die erst allmälig beim Erkalten erstarrt. Sie bildet dabei scheinbar lange Nadeln, die sich aber unter dem Mikroskop als aus lauter kleinen, kurzen, in regelmäfsiger Weise an einander gereihten Prismen bestehend darstellen. Die Natur dieses Körpers habe ich wegen Mangel an Material bis jetzt noch nicht ausmitteln können.

Amidodimethylpropionsaures Silber entsteht, wenn man die wässerige Lösung der freien Säure mit Silberoxyd kocht. Die beim Erkalten der heifsen concentrirten Lösung sich abscheidenden Krystalle sind körnig und erscheinen unter der Loupe oder dem Mikroskop als farblose, kurze, rhombische Prismen mit Abstumpfung des einen (wie es scheint des stumpfen) Prismenkantenpaares und mit auf die Prismenflächen aufgesetzter vierflächiger Zuspitzung. Nach dem Trocknen besitzen sie sehr lebhaften Glanz. In Wasser sind sie ziemlich schwer löslich und ertheilen demselben stark alkalische Reaction. Durch Verdunsten der von den Krystallen getrennten Mutterlauge im Vacuum über Schwefelsäure gelingt es, noch mehr dieser Krystalle abzuscheiden.

Zur Feststellung der Zusammensetzung dieser Substanz genügte, da sie kein Wasser enthält und die Zusammensetzung der darin enthaltenen Säure bekannt ist, eine Silberbestimmung.

0,2089 Grm. hinterliefsen geglüht 0,1009 Silber. Die Formel $C_5H_{10}AgNO_2$ verlangt 48,21 pC. Silber. Gefunden sind 48,30 pC.

Salpetersaures amidodimethylpropionsaures Silber. — Eine ganz andere Verbindung entsteht, wenn man zu der concentrirten wässerigen Lösung der Säure zuerst salpetersaures Silber, dann einige Tropfen Ammoniak hinzufügt. Ist die Lösung concentrirt, so gesteht die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von sehr zarten mikroskopischen Nadeln, die zur Reinigung scharf abgeprefst und aus der heifsen wässerigen Lösung umkrystallisirt werden können. Sie lösen sich nämlich in heifsem Wasser leicht, in kaltem weit weniger auf. Beim Erkalten der heifsen concentrirten Lösung scheidet sich die Verbindung in sehr langen aber äufserst feinen Nadeln, die die ganze Flüssigkeit gestehen machen, aus. Meist bilden sich mehrere Krystallisationscentra, von denen aus die Nadeln strahlenförmig sich ausbreiten. In der Verbindung ist, auch wenn sie mehr-

fach umkrystallisirt ist, stets noch Salpetersäure in reichlicher Menge durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisbar.

Die Verbindung enthält eine kleine Menge Wasser.

0,1789 Grm. verloren bei 100° C. 0,0040 Wasser.

0,2204 „ „ „ „ 0,0051 „

0,3289 „ „ „ „ 0,0076 „

Der Wassergehalt beträgt hiernach im Mittel 2,29 pC.

0,1749 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz hinterliefsen beim Erhitzen, wobei sich ein eigener, an Buttersäure und Valeriansäure erinnernder Geruch verbreitete, 0,0917 Grm. Silber.

0,2148 Grm. der trockenen Substanz hinterliefsen 0,1127 Silber.

0,2821 Grm. derselben lieferten 0,1994 Kohlensäure, 0,0872 Wasser und 0,1480 Silber.

Die drei Silberbestimmungen ergaben 52,43, 52,47 und 52,46, im Mittel 52,45 pC.

Hiernach ist die Zusammensetzung der Substanz die folgende :

	Berechnet für $C_{10}H_{20}N_3O_7Ag_3$	Gefunden
Kohlenstoff	19,42	19,28
Wasserstoff	3,24	3,43
Stickstoff	6,80	—
Sauerstoff	18,12	—
Silber	52,42	52,45
	100.	

Der Wassergehalt derselben beträgt 2,27 pC. Einem Gehalte von einem Molecule Wasser würden 2,88 pC. entsprechen.

Dieser Körper ist hiernach eine Verbindung von zwei Moleculen amidodimethylpropionsaurem Silber mit einem Molecul salpetersaurem Silber und einem Molecul Wasser, welches letztere bei 100° C. entweicht.

Salzsaure Amidodimethylpropionsäure. — Wird die Säure in überschüssiger Salzsäure gelöst und im Wasserbade unter Zusatz von Wasser mehrfach zur Trockne verdunstet, so bleibt ein amorpher Rückstand, der in absolutem Alkohol leicht löslich ist und aus dieser Lösung durch absoluten Aether nur schwierig ausgefällt wird. Zunächst trübt sich dadurch

die Flüssigkeit, setzt aber dann sehr feine, ziemlich lange, farblose Nadeln in Menge ab, die mit Aetheralkohol gewaschen werden können.

Die so gewonnene Verbindung enthält Wasser, das schon über Schwefelsäure allmälig, leicht bei 100° C. entweicht. Sie ist aber nicht rein. Denn die bei 100° C. getrocknete Substanz enthält bedeutend weniger Chlor, als der Formel $C_5H_{12}NO_2Cl$ entspricht.

Bei zwei Versuchen wurde in der wasserfreien Substanz gefunden 21,61 und 21,79 pC. Chlor *).

Der Gedanke, es möchte beim mehrfachen Verdunsten der salzsauren Verbindung mit Wasser die Säure selbst die damit verbundene Salzsäure in kleiner Menge austreiben, wie etwa Milchsäure aus dem Chlornatrium eine kleine Menge Salzsäure abscheiden kann, führte zu der Methode der Darstellung der Substanz in reinem Zustande. Löst man die Amidodimethylpropionsäure in alkoholischer Salzsäure auf und fügt dann absoluten Aether hinzu, so sind die Erscheinungen dieselben, wie oben beschrieben. Die erhaltenen Krystalle sind aber, wenn sie mit Aetheralkohol gewaschen und an der Luft getrocknet werden, vollkommen rein.

0,4286 Grm. verloren über Schwefelsäure, endlich bei 100° C. getrocknet 0,0455 Wasser.

0,2399 Grm. gaben in gleicher Weise getrocknet 0,0263 Wasser und 0,1987 Chlorsilber.

Die Formel $C_5H_{12}NO_2Cl + H_2O$ verlangt 10,50 pC. Wasser und 20,70 pC. Chlor. Gefunden sind 10,62 und 10,96 pC. Wasser und 20,48 pC. Chlor.

Die salzsaure Amidodimethylpropionsäure bildet zarte, farblose, seideglänzende, sauer reagirende Nadeln, die an trockener Luft verwittern, in Wasser und Alkohol äufserst

---

*) 0,1876 Grm. hatten ergeben 0,1640 Chlorsilber.
0,1955 „ „ „ 0,1723 „

leicht löslich sind, in Aether aber sich nicht lösen. Beim Erhitzen auf 100° C. verliert sie das Wasser. Wird sie dann stark erhitzt, so schmilzt sie etwa bei 120° C., kommt dann bald ins Kochen und es destillirt eine Flüssigkeit ab, deren Geruch an den der Butter- oder Valeriansäure erinnert. Aufserdem sublimirt eine weifse feste Substanz. Es bleibt aber endlich noch ein weifser fester Rückstand, der noch etwas höherer Temperatur bedarf, um sich zu verflüchtigen. Schliefslich aber bleibt eine kleine Menge einer kohligen Substanz zurück. Das feste Sublimat besteht zumeist aus Salmiak. Chlor und Ammoniak ist darin leicht nachzuweisen und es wird dadurch wahrscheinlich, dafs das flüssige Destillat im Wesentlichen aus einer Isomeren der Angelicasäure besteht.

Salpetersaure Amidodimethylpropionsäure. — In Salpetersäure löst sich die Amidodimethylpropionsäure leicht auf und bei freiwilligem Verdunsten der Lösung bleibt ein farbloser dicker Syrup zurück, der im Vacuum zu einer luftbeständigen blätterigen, strahlig-krystallinischen Masse gesteht. In Alkohol ist sie leicht löslich, durch Aether wird sie aus dieser Lösung wieder gefällt. In der trüben, sich allmälig klärenden Mischung bilden sich schliefslich lange farblose nadelförmige Krystalle der Verbindung.

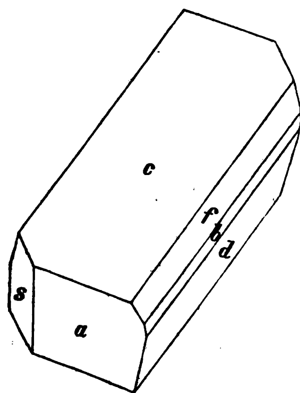
Bei gelindem Erwärmen schmilzt dieser Körper unter Bildung von Blasen zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich unter der Erscheinung des Kochens und Bildung weifser, leuchtend brennender Dämpfe zersetzt, so dafs schliefslich etwas Kohle zurückbleibt.

Wegen Mangel an Material habe ich diese Verbindung nicht analysirt.

Salzsaures Amidodimethylpropionsäure-Platinchlorid. — Löst man die Säure in möglichst wenig Wasser auf und fügt dazu etwas mehr als das doppelte Gewicht krystallisirten Platinchlorids hinzu, so bilden sich in dem Mafse, als das

Platinchlorid sich löst, gelbe nadelförmige Krystalle der Doppelverbindung. Zur Reindarstellung derselben verdunstet man die Mischung im Vacuum über Schwefelsäure und wascht den Rückstand mit einem Gemisch von Alkohol und viel Aether. Die an der Luft getrocknete Verbindung löst man dann in wenig Wasser auf und läfst sie durch freiwillige Verdunstung krystallisiren, wobei sich grofse Krystalle der Platinverbindung bilden, aber erst dann, wenn die Lösung Syrupdicke angenommen hat. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man zu der ganz concentrirten Lösung des salzsauren Salzes krystallisirtes Platinchlorid hinzusetzt. In dem Mafse, als dieses sich löst, scheidet sich die Platinverbindung in nadelförmigen Krystallen aus. Betropft man die Krystalle der salzsauren Verbindung mit concentrirter Platinchloridlösung, so wandeln sich die farblosen Nadeln der ersteren in die gelben der Platinverbindung um.

Die durch freiwillige Verdunstung entstandenen gröfseren Krystalle des Platinsalzes hat Herr Dr. Lüdeke die Güte gehabt, einer sorgfältigen Untersuchung zu unterwerfen und theilt mir derselbe darüber das Folgende mit.



Die Krystallgestalten des Platinsalzes gehören dem triklinen Krystallsystem an. In nebenstehender Figur sind *a*; *b* und *c* als Pinakoïde aufgefafst und zwar ist *c* das basische 0 P, *a* das Makropinakoïd und *b* das Brachypinakoïd, die Fläche *s* ist dann das linke Hemiprisma ∞′,P und *d* ist ein Brachydoma ′P̆,∞; endlich ist *f* ebenfalls ein Brachydoma, welches jedoch auf der Verticalaxe *c* das fünffache Stück von *d* abschneidet 5,P̆′∞. Als Grunddimensionen sind dem Axensystem folgende Gröfsen zu Grunde gelegt :

$a : c = 110^{0}23{,}8'$; $b : c = 75^{0}51{,}5'$;
$a : b = 91^{0}41{,}2'$; $a : s = 141^{0}12{,}7'$ und
$d : c = 124^{0}54{,}5'$;

Im oberen vorderen linken Octanten haben dann A, B und C und α, β, γ folgende Werthe : $A = 75^{0}51{,}5'$; $B = 110^{0}23{,}8'$; $C = 91^{0}41{,}2'$; $\alpha = 74^{0}14'$; $\beta = 121^{0}31{,}7'$; $\gamma = 97^{0}14{,}7'$.

Aus den Winkeln der Pinakoïde zu dem linken Hemiprisma und dem linken Hemibrachydoma findet man das Axenverhältnifs : Brachyaxe a zur Makroaxe b zur Verticalaxe $c = a : b : c = 0{,}9239 : 1 : 1{,}1844$. Die Spaltbarkeit ist vollkommen parallel c. Legt man einen Krystall auf c unter das Polarisationsmikroskop, so sieht man, dafs die optischen Elasticitätsaxen mit der Kante $c : f$ einen Winkel von 6° einschliefsen, eine Erscheinung, welche dem triklinen System nicht widerspricht.

Die Verbindung verliert bei 105° C. nicht an Gewicht. Sie ist wasserfrei und enthält die Menge Platin, welche der Platinverbindung der salzsauren Amidodimethylpropionsäure entspricht.

0,2514 Grm. hinterliefsen geglüht 0,0765 Platin. Gefunden sind 30,43 pC. Die Formel $(C_5H_{11}NO_2 . HCl)_2 + PtCl_4$ verlangt 30,54 pC.

Diese schöne Verbindung ist in Wasser sehr leicht löslich, aber nicht zerfliefslich. Auch in Alkohol, namentlich kochendem, löst sie sich auf und aus dieser Lösung wird sie durch Aether in Form kleiner nadelförmiger Krystalle so vollkommen ausgefällt, dafs die überstehende Flüssigkeit durchaus farblos ist. Aether löst sie nicht auf.

Beim Erhitzen wird dieses Salz zunächst etwas dunkler orange, dann tritt Schmelzung, gleichzeitig mit Schwärzung und Blasenwerfen ein. Es entwickeln sich Salzsäuredämpfe und daneben bemerkt man einen der Buttersäure ähnlichen Geruch. Es bildet sich ein flüssiges Destillat, zuletzt sublimirt Salmiak, während ein grauschwarzer Rückstand bleibt.

Aus der vorstehend geschilderten Untersuchung ergiebt sich, dafs bei der Oxydation des Diacetonamins durch ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure in verhältnifsmäfsig grofser Menge eine Amidovaleriansäure, in geringer Menge aber eine Amidobuttersäure entsteht. An flüch-

tigen Säuren sind beobachtet Ameisensäure und Essigsäure. Wird aus dem Diacetonamin durch Oxydation Amidobuttersäure gebildet, so mufs in der That als flüchtiges saures Product Essigsäure entstehen. Die Bildung aber von Amidovaleriansäure schliefs nothwendig die von Ameisensäure ein.

Nur der eine Umstand war mir auffällig, dafs offenbar die Menge der gebildeten Essigsäure zu der der gebildeten Ameisensäure in einem ganz anderen Verhältnifs stand, als aus der grofsen Menge der gewonnenen Amidovaleriansäure der kleinen Menge entstandener Amidobuttersäure gegenüber erschlossen werden mufste. Die Menge der Ameisensäure in dem Destillat war nur gering, während die der Essigsäure entschieden vorwaltete. Indessen betrug die Menge des wasserfreien Natronsalzes, welches aus den bei der Oxydation von 30 Grm. des schwefelsauren Diacetonamins erhaltenen flüchtigen Säuren entstand, nur circa 2 Grm., während, wenn das Diacetonamin durch die Oxydation ganz in Amidobuttersäure und Essigsäure übergegangen wäre, mehr als 15 Grm., wenn ganz in Amidovaleriansäure und Ameisensäure, fast 13 Grm. Natronsalz hätte erhalten werden müssen.

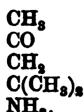
Den Schlüssel für dieses auffallende Verhältnifs giebt die Thatsache der Bildung von Dioxymethylen bei der Oxydation des Diacetonamins, welches bei dem letztangestellten Versuch beobachtet wurde. Offenbar wird ein Theil desselben zu Amidovaleriansäure und Methylaldehyd oxydirt, welcher letztere zum Theil entweicht, zum Theil in Dioxymethylen übergeht.

Die Oxydation des Diacetonamins erfolgt insofern nach dem Popoff'schen Gesetz der Oxydation der Ketone, als der Angriff des Sauerstoffs vor allen Dingen die Carboxylgruppe trifft und an dieser die Spaltung der Kohlenstoffkette stattfindet. Dennoch verhält sich das Diacetonamin anders als die reinen Ketone. Hier bleibt bei der Oxydation das Carboxyl

an dem kleineren Kohlenstoffkern haften, während es dort zumeist wenigstens dem gröfseren Kohlenstoffkerne einverleibt wird, die Oxydation aber den kleineren trifft. Die Producte dieser Art von Oxydation sind Amidovaleriansäure, Ameisensäure und Dioxymethylen (also auch wohl Methylaldehyd).

Nur ein kleiner Theil des Diacetonamins wird normal so oxydirt, wie die Ketone selbst, d. h. in Essigsäure und Amidobuttersäure übergeführt.

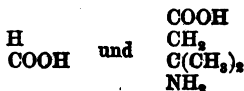
Von der früher ermittelten Constitution des Diacetonamins ausgehend ergiebt sich aber, dafs die gebildeten Amidosäuren nicht mit der bekannten Amidobuttersäure und Amidovaleriansäure identisch sein können. Sie sind mit ihnen vielmehr nur isomer, denn die Structurformel des Diacetonamins ist :



Durch Oxydation mufs daraus entstehen entweder :



oder :



Die Amidobuttersäure, welche bei der Oxydation resultirt, mufs also als Amidodimethylessigsäure, die Amidovaleriansäure aber als Amidodimethylpropionsäure angesprochen werden, welche beide, soweit mir bekannt, bis jetzt noch nicht dargestellt worden sind. Von der Amidodimethylessigsäure durchaus verschieden mufs die Amidobutttersäure sein, welche Schneider *) aus Monobrombuttersäure durch

*) Pogg. Ann. 114, 627.

Ammoniak dargestellt hat. Leider stand mir von der Amidodimethylessigsäure nur sehr wenig zu Gebote, so dafs ich nicht im Stande war, durch eine ausgedehntere Untersuchung diese Behauptung zu begründen. Ich habe gründlicher nur die Eigenschaften des Kupfersalzes der Amidodimethylessigsäure untersuchen können, welches Schneider mittelst seines Propalanins nicht dargestellt hat.

Mit dankenswerthester Bereitwilligkeit ist mir in dieser Sache Herr Prof. Dr. Schneider zu Hülfe gekommen, indem er mir zur Entscheidung der Frage den gröfsten Theil seines Vorraths an Propalanin freundlichst überlassen hat.

Die vergleichende Untersuchung hat nun ergeben, dafs beide Substanzen in der That nur isomer sind. Das Propalanin krystallisirt aus der wässerigen Lösung bei allmäligem Verdunsten stets in nur sehr kleinen Krystallen, die selbst unter dem Mikroskop kaum als kleine und kurze Nädelchen erkennbar sind, häufig aber annähernd kugelförmige Anhäufungen bilden, während, wie oben erwähnt, die Amidodimethylessigsäure, in gleicher Weise zur Krystallisation gebracht, stets in ziemlich grofsen rhombischen Tafeln anschiefst.

Kocht man das Propalanin mit frisch gefälltem Kupferoxyd, so bildet sich zwar eine blaugefärbte Lösung, allein die Intensität der Färbung ist nur eine geringe. Der Grund davon ist der, dafs die Kupferverbindung des Propalanins in Wasser, selbst in kochendem, sehr schwer löslich ist. Die kalte concentrirte wässerige Lösung ist nur äufserst wenig gefärbt. Verdunstet man die Lösung im Wasserbade, so scheiden sich bald blafsblaue Blättchen aus, die mittelst des Mikroskops untersucht äufserst fein und gänzlich formlos erscheinen. Die Farbe dieser Verbindung ist entschieden blau, nicht veilchenblau, wie die des amidodimethylessigsauren Kupfers, welches aufserordentlich viel löslicher ist in Wasser, also auch bedeutend intensiver gefärbte Lösungen liefert.

Diese Thatsachen dürften vollkommen genügen, um die Verschiedenheit der Amidodimethylessigsäure und des damit gleich zusammengesetzten Propalanins zu erweisen, welches wohl als Amidoäthylessigsäure bezeichnet werden darf.

Ebenso ist die von Gorup-Besanez in der Bauchspeicheldrüse aufgefundene Amidovaleriansäure und auch die von Clark und Fittig aus Monobromvaleriansäure durch Ammoniak künstlich erzeugte von der Amidodimethylpropionsäure durchaus verschieden.

Es geht dieses schon aus den Eigenschaften der Säuren selbst hervor, die ich hier übersichtlich neben einander stelle.

Amidovaleriansäure.

Gorup-Besanez:	Clark und Fittig:	Heintz:
Aus Alkohol krystallisirbar; weifse glänzende prismatische, mit blofsem Auge erkennbare Krystalle bildend.	Aus Alkohol krystallisirbar; farblose Blättchen, nach dem Trocknen weifs, fast undurchsichtig, ganz dem Leucin ähnlich.	Aus Alkohol erst auf Aetherzusatz krystallisirbar; sind beide Lösungsmittel wasserfrei, so scheiden sich sehr feine wasserfreie Nadel, sind sie wasserhaltig, grofse durchsichtige, 1 Mol. Wasser enthaltende Krystalle aus.
In kaltem Alkohol fast unlöslich.	In kaltem Alkohol fast unlöslich.	Nur in absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich.
Schwerer in Wasser löslich, als Leucin.	Leicht in Wasser löslich.	Aeufserst leicht löslich in Wasser, daraus nur krystallisirbar, wenn die Lösung syrupdick.
Geschmack bitterlich scharf.	—	Geschmack süfs.
Schmilzt und sublimirt nicht ganz ohne Zersetzung.	Schmilzt nicht und sublimirt ohne Zersetzung.	Schmilzt bei 217° C., sublimirt unterhalb dieser Temperatur sehr langsam; über den Schmelzpunkt erhitzt entwickeln sich ammoniakalische Dämpfe, es bildet sich Wasser und eine schon bei 63 bis 64° C. schmelzende krystallinische Substanz, die der Buttersäure und Valeriansäure ähnlich riecht.

Verbindungen mit Basen hat Gorup-Besanez mittelst seiner Amidovaleriansäure wegen Mangel an Material nicht dargestellt. Von den Verbindungen derselben mit Säuren giebt er nur an, dafs die salzsaure und die salpetersaure Verbindung zerfliefslich seien. Clark und Fittig fanden die analogen Verbindungen ihrer Säure luftbeständig, aber sehr leicht löslich. Ebenso verhalten sich zwar diese Verbindungen der Amidodimethylpropionsäure, allein sie sind in anderer Beziehung doch sehr verschieden von ihnen, wie die folgende übersichtliche Tabelle deutlich macht.

Salzsaures Salz.

Clark und Fittig:	Heintz:
Die Zusammensetzung der Verbindung ist $C_5H_{11}NO_2 + HCl$.	Die Verbindung besteht aus $C_5H_{11}NO_2 + HCl + H_2O$ und verwittert in ganz trockner Luft.
Aus der wässerigen Lösung scheidet sie sich beim Verdunsten über Schwefelsäure in grofsen durchsichtigen Tafeln ab.	Bei gleicher Behandlung entstehen lange nadelförmige Krystalle der wasserhaltigen Verbindung.
Platinchlorid bewirkt in concentrirter wässeriger oder alkoholischer Lösung keine Fällung *).	Platinchlorid veranlafst in der concentrirten wässerigen Lösung Abscheidung gelber Nadeln, die indefs in Wasser sehr leicht löslich sind.

Salpetersaures Salz:

Clark und Fittig:	Heintz:
In der Hitze schmelzend und sich dann mit grofser Heftigkeit unter Entwickelung rother Dämpfe und Abscheidung von Kohle zersetzend.	In der Hitze schmelzend zu einer Blasen werfenden farblosen Flüssigkeit, die sich ohne besondere Heftigkeit zersetzt.

---

*) Beiläufig sei hier bemerkt, dafs dessen ungeachtet eine Platinverbindung der aus Bromvaleriansäure erzeugten Amidovaleriansäure darstellbar ist. Man erhält sie, wenn man die Säure mit einer Lösung von Platinchlorid im Vacuum zur Trockne bringt und den Rückstand mit Aetheralkohol wäscht.

Silbersalz.

Clark und Fittig:	Heintz:
Die Amidovaleriansäure löst Silberoxyd beim Kochen mit Wasser nur spurenweise.	Die Amidodimethylpropionsäure löst Silberoxyd bei gleicher Behandlung in reichlicher Menge. Beim Erkalten kystallisirt die Verbindung heraus.
Wird die heifse Lösung der Amidovaleriansäure mit salpetersaurem Silber und Ammoniak versetzt, so scheidet sich das Silbersalz aus.	Bei gleicher Behandlung der Amidodimethylpropionsäure bildet sich eine Verbindung des Silbersalzes mit salpetersaurem Silber, die in heifsem Wasser in reichlicher Menge löslich ist und deren heifs concentrirte Lösung beim Erkalten zu einem Magma feiner Nadeln gesteht.
Das Silbersalz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem schwer löslich.	Das reine Silbersalz ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem aber in reichlicher Menge löslich.

Kupfersalz.

Clark und Fittig:	Heintz:
Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.	Mit tiefblauer Farbe ziemlich reichlich in kaltem Wasser löslich.
Schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol.	Leicht löslich in heifsem Wasser, in absolutem Alkohol schon in der Kälte mit tiefblauer Farbe löslich.

Wenn nun bei Oxydation des Diacetonamins das Popoff'sche Gesetz nicht strict erfüllt wird, so darf doch nicht geschlossen werden, es könne durch Untersuchung der Oxydationsproducte des Triacetonamins die Frage nach der Constitution dieser Basis nicht endgültig entschieden werden. Dazu ist nämlich nur erforderlich, dafs dieses Gesetz in so weit in Erfüllung gehe, dafs der Oxydationsangriff den Ort in der Verbindung trifft, an welchem sich die Carbonylgruppe befindet. Dafs diefs aber der Fall sein wird, darf aus dem Verhalten des Diacetonamins bei der Oxydation geschlossen

werden. Wäre die Formel des Triacetonamins die im Eingang mit Nr. I bezeichnete, so müfsten der Analogie zufolge neben Ameisensäure und Essigsäure zwei einbasische Amidosäuren entstehen. Wäre aber die Structur desselben durch die Formel II. ausgedrückt, so würde das Product eine zweibasische Imidosäure sein müssen.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt :

20 Grm. reines krystallisirtes Triacetonamin wurden mit 35,2 Grm. chromsaurem Kali und 20 CC. concentrirter Schwefelsäure, die vorher mit 200 CC. Wasser gemischt worden, der Destillation unterworfen. Das bei dieser Operation entstehende Destillat ist kaum sauer. Nach sehr anhaltender Destillation unter stetem Ersatz des verdunsteten Wassers genügten wenige Tropfen einer nicht einmal concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron, um die Säure zu sättigen. Nach Verdunstung der neutralen Lösung bleibt eine geringe Menge eines weifsen Salzes zurück, welches eine kleine, durch Quecksilberchlorid nachweisbare Menge Ameisensäure und eine eben so kleine Menge einer Buttersäuregeruch besitzenden, mit salpetersaurem Silber ein krystallinisches, schwer lösliches Salz bildenden Säure enthält. Die Menge derselben war viel zu klein, um irgend eine weitere Untersuchung zu gestatten.

Der grüngefärbte Destillationsrückstand wird nun zweckmäfsig durch kohlensaures Kali kochend gefällt und die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade bis zum Syrup eingedampft. Sollte man fürchten, dafs noch unzersetztes Triacetonamin in der Flüssigkeit enthalten wäre, so kann man diesen Syrup mit Aether ausschütteln. Bei meinem Versuche war das Triacetonamin fast vollständig durch die Oxydation zerstört worden. Man übersättigt dann die Lösung schwach mit Schwefelsäure und dampft sie ein, stets das sich ausscheidende schwefelsaure Kali trennend. Dieses mufs so weit ausge-

waschen werden, dafs es beim Erhitzen im Probirgläschen kein Sublimat liefert und sich nicht schwärzt.

Zuletzt wird die dickliche syrupartige Flüssigkeit mit absolutem Alkohol extrahirt, wobei nur wenig schwefelsaures Kali zurückbleibt. Die Alkohollösung enthielt nun keine Schwefelsäure mehr, wohl aber noch Kali. Um dieses Kali zu entfernen wird mit zwei Dritteln ihres Volumens Wasser verdünnte Schwefelsäure zu der Alkohollösung hinzugefügt und zwar soviel, dafs in der von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Kali abfiltrirten Flüssigkeit Schwefelsäure in reichlicher Menge vorhanden ist. Die Quantität derselben mufs so grofs sein, dafs die ganze Menge der vorhandenen, später zu beschreibenden Imidosäure in die schwefelsaure Verbindung verwandelt werden kann. Ist diefs der Fall, so enthält das mit absolutem Alkohol ausgewaschene schwefelsaure Kali keine merklichen Mengen organischer Substanz. Andernfalls mufs dieses Salz nochmals in einem Ueberschufs wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst und durch viel absoluten Alkohol gefällt werden. In der filtrirten Flüssigkeit ist dann die gesammte organische Substanz enthalten. Kali ist dagegen darin nicht mehr in merklicher Menge zu entdecken.

Um die Schwefelsäure aus der Gesammtmenge der Alkohollösung zu entfernen, verdünnt man sie stark mit Wasser, verdunstet im Wasserbad den Alkohol und fällt nun die Schwefelsäure durch Barythydrat genau aus. Dampft man nun die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade ein, so krystallisirt eine nicht ganz leicht lösliche organische Substanz heraus, während zuletzt ein syrupartiger Rückstand in kleiner Menge bleibt, der in absolutem Alkohol fast ganz löslich ist. Das, was sich in diesem Lösungsmittel nicht löst, ist identisch mit der aus wässeriger Lösung ausgeschiedenen Substanz.

Jene aus der wässerigen Lösung krystallisirte Substanz, das Hauptproduct der Oxydation des Triacetonamins, ist Imido-

dimethylessigdimethylpropionsäure, wie ich weiter unten zeigen werde.

Die syrupartige Substanz, welche sich in absolutem Alkohol löst, ist davon sehr wesentlich verschieden. Dafs bei meinen Versuchen Vorhandensein von Schwefelsäure oder Kali oder überhaupt einer unorganischen Substanz die Löslichkeit in Alkohol nicht bedingt habe, davon habe ich mich durch sorgfältige Versuche vollkommen überzeugt. Jene Substanz reagirt sauer, löst auch kohlensaures Zinkoxyd unter Brausen auf. Die von dem Ueberschusse dieses Salzes befreite Flüssigkeit liefert beim Verdunsten einen Syrup, der auch in absolutem Alkohol löslich ist und daraus durch Aether als Syrup gefällt wird.

Das Kupfersalz, welches durch Digeriren, endlich durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit der neutralen Mischung der Lösungen äquivalenter Mengen von Barythydrat und von Kupfervitriol erzeugt werden kann, gewinnt man durch Verdunsten der abfiltrirten Flüssigkeit als einen dickflüssigen, aufserordentlich tiefblauen Syrup, aus dem sich nur langsam kleine Krystalle absetzen. Nach vollständigem Verdunsten bleibt eine nicht bedeutende Menge in eine dicke, syrupartige, sehr tiefblau gefärbte Masse eingebetteter, kaum durch die Loupe erkennbarer Krystalle zurück, die ich durch mehrmaliges Anrühren mit wenig kaltem Wasser und Abpressen zu reinigen gesucht habe. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder aus Alkohol gelang es mir nicht, die Krystalle rein zu erhalten. Unter dem Mikroskop zeigten sich nämlich theils kleine kurze Prismen von aufserordentlich tiefblauer Farbe, theils sehr dünne blafsblaue blätterige Krystalle. Jene erscheinen ganz wie die weiter unten zu beschreibende Kupferverbindung der Imidodimethylessigdimethylpropionsäure, diese glaubte ich den äufseren Eigenschaften der Krystalle gemäfs für imidodimethylpropionsaures Kupfer halten zu dürfen.

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu erweisen, habe ich die Lösung der Krystalle mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das vom Schwefelwasserstoff befreite Filtrat zum dicken Syrup verdunstet, diesen in einer geringen Menge absoluten Alkohols in der Kälte gelöst und der trüben Lösung noch etwas Aether hinzugesetzt, aber nicht soviel, dafs ein syrupartiger Niederschlag entstanden wäre. Der Niederschlag bestand zumeist aus Imidodimethylessigdimethylpropionsäure. Die Lösung enthielt zwar auch noch etwas davon, indessen doch nur eine sehr geringe Menge, wie sich zeigte, als ich die darin enthaltene organische Substanz von Neuem in das Kupfersalz verwandelte.

Die beim Krystallisiren desselben zurückbleibende geringe Menge Mutterlauge setzt nämlich beim freiwilligen Verdunsten wieder zwei verschieden gefärbte Kupfersalze ab, wovon das eine in nur sehr geringer Menge vorhanden, in allen Eigenschaften, namentlich durch die Krystallgestalt und die schwarzblaue Farbe, dem Kupfersalz der Imidsäure glich.

Das zuerst auskrystallisirte Salz dagegen besafs alle Eigenschaften des amidodimethylpropionsauren Kupfers und ebenso die Zusammensetzung desselben.

0,2359 Grm. verloren bei 110° C. 0,0256 = 10,86 pC. Wasser.

0,2075 Grm. der wasserfreien Substanz lieferten 0,3091 Kohlensäure und 0,1285 Wasser, entsprechend 40,63 Proc. Kohlenstoff und 6,88 Proc. Wasserstoff.

Die Theorie verlangt resp. 10,86, 40,63, 6,77 Proc.

Es ist dadurch also erwiesen, dafs in der That bei der Oxydation des Triacetonamins eine kleine Menge Amidodimethylpropionsäure gebildet wird. Das Hauptproduct der Oxydation des Triacetonamins ist ohne allen Zweifel die

Imidodimethylessig-dimethylpropionsäure.

Ihre Eigenschaften sind folgende :

Sie bildet Aggregate kleiner farbloser Krystallkörner, welche saure Reaction und sauren Geschmack besitzen, sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem leichter, in Alkohol, selbst kochendem, nur äufserst wenig lösen. Ueberläfst man die kochend concentrirte alkoholische Lösung der Erkaltung, so scheidet sich nur ein Theil der Säure in sehr kleinen körnigen Krystallen aus und die filtrirte Lösung enthält nur noch Spuren davon. Die wässerige Lösung giebt mit neutralem und basischem essigsauren Blei, salpetersaurem Quecksilberoxydul, Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, Platinchlorid keine Niederschläge.

Beim Erhitzen verflüchtigt sie sich, ohne zu schmelzen. Es bilden sich dichte weifse Dämpfe und ein weifses Sublimat, während nur sehr wenig kohlige Substanz zurückbleibt. Ammoniakentwickelung habe ich dabei nicht beobachten können. Dennoch hat Zersetzung stattgefunden; denn das gebildete sauer reagirende Sublimat hat einen eigenthümlichen Geruch, entwickelt auf Alkalizusatz reichlich alkalisch reagirende Dämpfe und seine Lösung in Wasser hinterläfst beim Verdunsten im Vacuum theils nadelförmige, leicht in Wasser lösliche, theils körnige, schwerer lösliche Krystalle. Erstere entwickeln mit Natronhydrat ammoniakalische Dämpfe und ihre concentrirte Lösung giebt auf Platinchloridzusatz einen Niederschlag von Platinsalmiak. Wird der schwerer lösliche Theil der Krystalle mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat gekocht, so entsteht eine tiefblaue Lösung, welche beim Verdunsten einen violettblauen Rückstand läfst, der in Wasser sich leicht löst. Die auch in heifsem Wasser schwer löslichen Krystalle des imidodimethylessigdimethylpropionsauren Kupfers, die weiter unten werden beschrieben werden, habe ich daraus nicht erhalten können.

Die Imidodimethylessig-dimethylpropionsäure wird also durch Hitze zersetzt. Es entsteht dabei offenbar Amidodimethylessigsäure. Denn beim Vergleich der Farbe und der

Art der Krystallisation des oben erwähnten Kupfersalzes mit denen des weiter oben beschriebenen gleichen Salzes der Amidodimethylessigsäure habe ich keinen Unterschied zwischen beiden auffinden können. Um die Identität derselben auch durch die Analyse constatiren zu können, mangelte mir leider das Material.

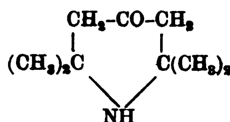
Bei der Analyse der Imidodimethylessigdimethylpropionsäure erhielt ich folgende Resultate.

Zunächst ergab sich, dafs die Krystalle derselben bei 105° C. nur sehr wenig an Gewicht verlieren, also Krystallwasser nicht enthalten.

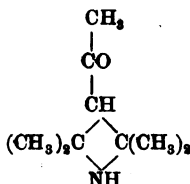
I. 0,2841 Grm. gaben 0,4581 Kohlensäure und 0,1766 Wasser.
II. 0,2899 „ „ 0,468 „ „ 0,1829 „
III. 0,2409 „ „ 0,1192 Platin.

	Berechnet für $C_9H_{17}NO_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Mittel
Kohlenstoff	53,20	52,78	53,21	—	53,00
Wasserstoff	8,37	8,38	8,47	—	8,42
Stickstoff	6,90	—	—	7,03	7,03
Sauerstoff	31,53	—	—	—	31,55
	100,00				100,00.

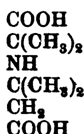
Dieser Körper ist daher der Formel $C_9H_{17}NO_4$ gemäfs zusammengesetzt. Er ist aus dem Triacetonamin einfach durch Aufnahme von drei Atomen Sauerstoff entstanden. Seine Bildung daraus ist klar verständlich, wenn man die Structurformel des Triacetonamins :



als die richtige betrachtet, nicht aber, wenn die Structur desselben durch die Formel :



ausgedrückt würde. In diesem Falle könnte nicht eine 9 Atome Kohlenstoff enthaltende Verbindung entstehen. Es müfsten zwei Kohlenstoffatome als Essigsäure oder mindestens eins als Formaldehyd oder Ameisensäure ausgeschieden werden. Wenn demnach jene erste Formel wirklich die Structur des Triacetonamins darstellt, so ergiebt sich für das Oxydationsproduct desselben die Structurformel :



und aus dieser folgt, dafs die analysirte Substanz als Imidodimethylessigdimethylpropionsäure bezeichnet werden kann. Sie ist analog der von mir bei Einwirkung des Ammoniaks auf Monochloressigsäure gewonnenen Diglycolamidsäure, welche auch als Imidodiessigsäure bezeichnet werden kann, da ihre Structurformel ist :



Ist jene Ansicht von der Structur des Oxydationsproductes des Triacetonamins richtig, so mufs die Säure eine zweibasische sein, also nicht nur zwei vertretbare Wasserstoffatome enthalten, sondern auch saure und neutrale Salze bilden können. Sie mufs auch mit Säuren Verbindungen bilden, durch salpetrige Säure eine Nitrosoverbindung liefern, in Aethylimidodimethyl-

essigdimethylpropionsäure, in Imidodimethylacetpropionamid u. s. w. übergeführt werden können.

Vorläufig habe ich nur nachgewiesen, dafs die Säure wirklich zweibasisch ist, sowohl neutrale als saure Salze zu bilden vermag, sich aber auch mit Säuren verbinden kann.

Imidodimethylessigdimethylpropionsaures Kupfer. — Diese Verbindung erhält man, wenn man die wässerige Lösung der Säure anhaltend mit frisch gefälltem Kupferoxyd kocht. Es entsteht eine tiefblaue Lösung, die kochend heifs filtrirt beim Erkalten zunächst am Flüssigkeitsrande sehr kleine, sehr dunkle, fast schwarzblaue Krystalle absetzt. Erst später bilden sich auch am Boden des Gefäfses dieselben Krystalle. Da sie, einmal gebildet, in Wasser schwer löslich sind, so lassen sie sich damit sehr gut auswaschen.

Sie verlieren bei 105° C. fast gar kein Wasser. Dennoch enthalten sie Krystallwasser, welches aber erst bei höherer Temperatur entweicht. Man trocknet sie am besten bei einer Temperatur von 160°. Es geschieht diefs ohne jede Zersetzungserscheinung. Die Substanz sintert nicht zusammen und bleibt intensiv blau gefärbt, die Färbung wird nur unbedeutend heller.

I. 0,1977 Grm. der bei 105° C. getrockneten Substanz hinterliefsen geglüht 0,0560 Kupferoxyd.

II. 0,2100 Grm. verloren bei 160° C. 0,0127 an Gewicht.

III. 0,2322 Grm. der bei 160° getrockneten Substanz gaben 0,3450 Kohlensäure, 0,1175 Wasser und 0,0700 Kupferoxyd.

	Berechnet für $C_9H_{15}NO_4Cu$	Gefunden III.
Kohlenstoff	40,85	40,53
Wasserstoff	5,67	5,62
Stickstoff	5,29	—
Sauerstoff	24,21	—
Kupfer	23,98	24,06
	100,00.	

Die bei 105° C. getrocknete Substanz liefert 22,61 pC. Kupfer. Eine Substanz von der Formel $C_9H_{17}NO_5Cu$ enthält 22,45 pC. Kupfer. Der Wassergehalt einer Verbindung von der Formel $C_9H_{15}NO_4Cu + H_2O$ beträgt 6,37 pC. Gefunden sind 6,05 pC.

Hieraus ergiebt sich, dafs die Imidodimethylessigdimethylpropionsäure zwei durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome enthält, dafs sie zweibasisch ist.

Imidodimethylessigdimethylpropionsaures Silber. — Wird eine wässerige Lösung der Säure mit Silberoxyd gekocht, so setzt sich an der Wand des Gefäfses ein Silberspiegel ab und die dann filtrirte Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten nur unbedeutend, setzt Krystalle nicht ab.

Versetzt man aber eine heifse Lösung der Imidsäure allmälig mit so viel Silberoxyd, dafs etwas desselben ungelöst bleibt und verdampft man die dann filtrirte Lösung im Vacuum bei Lichtabschlufs, so bleibt eine fast weifse, undeutlich krystallinische, unter dem Mikroskop hier und da einige undeutliche kurze Nädelchen erkennen lassende Masse zurück, welche mit Wasser durchfeuchtet, zwischen Fliefspapier abgeprefst und getrocknet das saure Silbersalz der Imidsäure darstellt, welches Krystallwasser nicht enthält. 0,2032 Grm. der bei 105° C. getrockneten Substanz hinterliefsen beim Glühen 0,0706 = 34,73 pC. Silber. Die Rechnung nach der Formel $C_9H_{16}AgNO_4$ verlangt 34,84 pC.

Das imidodimethylessigdimethylpropionsaure Silber reagirt neutral, oder sehr schwach alkalisch, schmilzt beim Erhitzen unter Schwärzung und Blasenwerfen. Es entstehen dichte weifse Dämpfe und es bleibt ein schwarzer, beim Glühen weifs werdender Rückstand von metallischem Silber.

Salpetersaures imidodimethylessigdimethylpropionsaures Silber. — Versetzt man eine wässerige, mit Ammoniak neutral gemachte heifse Lösung der Imidsäure mit so viel salpetersaurem

Silberoxyd, dafs auf 1 Mol. Säure 2 Mol. des Silbersalzes kommen, so verändert sich die Flüssigkeit nicht, setzt aber in Kurzem, natürlich um so schneller, je concentrirter die Lösung ist, das durch die Ueberschrift bezeichnete Salz in feinen, weifsen, glänzenden Krystallkörnchen ab, die mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus der wässerigen Lösung gereinigt werden können. Es ist nur erforderlich nicht bis zum Kochen zu erhitzen, weil bei 100° C. immer theilweise Reduction stattfindet, so dafs sich ein Silberspiegel bildet. Nach mehrfachem Umkrystallisiren enthält die Verbindung immer noch bedeutende Mengen Salpetersäure. Sie ist also eine Doppelverbindung.

Die Zusammensetzung dieser Krystalle kann nur bei äufserster Vorsicht durch Glühen des getrockneten Salzes festgestellt werden, weil es beim gelinden Erhitzen unter lebhafter Verpuffung und Entflammung der Dämpfe zersetzt wird. Ich habe mich mit einer Silberbestimmung nicht begnügt, sondern das Silber aufserdem in Form von Chlorsilber bestimmt. Die Analyse führten zu folgenden Zahlen :

1. 0,2137 Grm. verloren bei 100° C. 0,0067 Wasser und gaben 0,0927 Silber.
2. 0,3450 Grm. verloren bei 100° C. 0,0128 Wasser und gaben 0,1976 Chlorsilber.

Hieraus ergiebt sich für die Verbindung die durch die Formel $C_9H_{16}AgNO_4 + AgNO_3 + H_2O$ ausdrückbare Zusammensetzung. Gefunden sind 3,14 und 3,71 pC. Wasser, sowie 43,39 und 43,10 pC. Silber. Die Rechnung verlangt 3,61 pC. Wasser und 43,37 pC. Silber.

Diese Verbindung reagirt neutral und verknistert bei gelindem Erhitzen; dann bilden sich dichte weifse Dämpfe unter lebhaftem Versprühen. Es condensirl sich eine braune Flüssigkeit, während ein schwarzer, endlich sich weifs brennender Rückstand bleibt.

Es fällt auf, dafs es nicht möglich zu sein scheint, das neutrale Silbersalz zu erzeugen. In der That, versetzt man

die Lösung des Ammoniaksalzes der Imidsäure mit überschüssigem Ammoniak und mit salpetersaurem Silber, so entsteht ein Niederschlag, der an der Luft zur Trockne gebracht, wiederholt mit Wasser betropft und wieder der Verdunstung überlassen in heifsem Wasser löslich ist, in seiner Lösung aber nicht alkalisch reagirt. Dae neutrale Salz müfste, wenn es löslich ist, alkalische Reaction besitzen.

Imidodimethylessigdimethylpropionsaures Ammoniak. — In Ammoniak löst sich die Säure leicht auf und die Lösung hinterläfst beim Verdunsten im Wasserbade einen dicken Syrup, der in wenig Wasser nun nicht mehr ganz löslich ist. Es bleiben einzelne kleine Kryställchen ungelöst und die Lösung reagirt schwach sauer. Diese Reaction verschwindet sofort durch einen Tropfen verdünnten Ammoniaks und die Kryställchen lösen sich auf. Sie bestehen wahrscheinlich aus freier Säure, die durch das Abdampfen im Wasserbade wieder gebildet ist. Ueberläfst man nun die Lösung sich selbst, so bilden sich auf der Oberfläche des immer dickflüssiger werdenden Syrups sehr kleine Kryställchen, die theils äufserst feine, mikroskopische, häufig concentrisch gruppirte Nädelchen, theils zarte rhombische, etwas längliche Blättchen bilden. Die Winkel der rhombischen Tafeln betragen nahezu 40 und 140°. Letztere halte ich deshalb für wieder gebildete freie Säure, weil sie auf Zusatz von etwa dem gleichen Volumen Wasser nicht sofort verschwinden, also schwerer löslich sind, als es zu erwarten wäre, wenn sie aus dem ja so überaus leicht löslichen Ammoniaksalz beständen und weil sie sauer reagiren.

Die wässerige Lösung giebt mit neutralem und basisch-essigsaurem Bleioxyd, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorid keinen Niederschlag. Schwefelsaures Zink erzeugt in der concentrirten Lösung nach einiger Zeit einen aus kleinen körnigen Krystallen bestehenden Niederschlag, der sich in heifsem Wasser wieder löst, mit kaltem abgewaschen

werden kann, aber sich nach einiger Zeit auch darin löst. Reibt man nun mit einem Glasstab an der Wand des Gefäfses, so scheidet sich ein Magma feiner mikroskopischer Nädelchen aus, die sich in der Wärme wieder lösen und deren erkaltende Lösung die körnigen Krystalle wieder absetzt. Es ist diefs offenbar das weiter unten beschriebene saure Zinksalz der Imidsäure.

Imidodimethylessigdimethylpropionsaures Kali. — Neutralisirt man die Säure genau mit kohlensaurem Kali, so bildet sich eine farblose Lösung, die bei freiwilliger Verdunstung zu einem Syrup wird, der bei längerem Stehen an der Luft strahlig und blätterig krystallinisch erstarrt. Es ist diefs das saure Kalisalz der Säure, das in Wasser sehr leicht löslich, aber nicht zerfliefslich ist. In Alkohol ist es ebenfalls sehr leicht löslich. Diese Lösung wird aber durch Aether gefällt. Ueberschichtet man die Alkohollösung mit Aether, so bilden sich nach und nach farblose, durchsichtige, zum Theil concentrisch gruppirte flache Nadeln oder Prismen.

Die so aus der Alkohollösung durch Aether ausgeschiedenen Krystalle schmelzen beim Erhitzen unter Blasenwerfen schliefslich zu einer farblosen Flüssigkeit zusammen, die bei stärkerem Erhitzen braun, endlich schwarz wird, während sich entzündliche, leuchtend brennende Dämpfe entwickeln. Schliefslich bleibt bei starker Hitze farbloses kohlensaures Kali zurück.

Die Zusammensetzung des Kalisalzes wird durch die Formel $C_9H_{16}KNO_4 + 2\,H_2O$ ausgedrückt.

0,2800 Grm. verloren bei 105° C. 0,0354 Wasser = 12,64 pC. Selbst bei 150° C. veränderte sich das Gewicht dann nicht mehr. Beim Glühen hinterblieben 0,0699 Grm. kohlensaures Kali, entsprechend 14,11 pC. Kalium.

Die Rechnung nach obiger Formel verlangt 12,99 pC. Wasser und 14,08 pC. Kalium.

Imidodimethylessig-dimethylpropionsaurer Baryt. — Wird die Imidosäure mit Barytwasser genau neutralisirt, so resultirt eine farblose Lösung, die beim Verdunsten im Wasserbade oder im Vacuum, ja selbst bei freiwilliger Verdunstung keine Krystalle absetzt. Es bleibt ein dicker zäher Syrup zurück, der allmälig trübe und weifs wird, endlich zu einer harten spröden Masse eintrocknet.

Imidodimethylessig-dimethylpropionsaures Zink. — Bringt man allmälig kohlensaures Zink in die heifse wässerige Lösung der Imidosäure, so löst es sich unter Brausen auf. Wird, sobald die Lösung neutral geworden ist, noch mehr kohlensaures Zink hinzugesetzt, so scheidet sich ein weifses, sandartiges Pulver aus und durch Kochen mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Zinkoxyd gelingt es, fast alle Imidosäure der Lösung zu entziehen. Dieses Verhalten deutet auf die Existenz zweier Zinksalze der Imidodimethylessig-dimethylpropionsäure hin. In der That existirt ein ziemlich leicht lösliches saures und ein fast unlösliches neutrales Zinksalz derselben.

a) *Das saure Zinksalz* erhält man entweder durch Neutralisation der Säure mittelst kohlensauren Zinkoxyds, unter Vermeidung eines Ueberschusses des letzteren, oder durch genaue Ausfällung des durch Neutralisation der Säure mittelst Barytwasser erhaltenen Barytsalzes mit schwefelsaurem Zink. Die abfiltrirten farblosen Lösungen liefern beim Verdunsten deutliche, oft sogar ziemlich grofse, farblose, durchsichtige Krystalle der Verbindung, welche der Formel $(C_9H_{16}NO_4)_2Zn + 6H_2O$ gemäfs zusammengesetzt sind. Es geht diefs aus den folgenden Wasser- und Zinkbestimmungen hervor, wovon die erste mit Salz ausgeführt wurde, das nach der oben zuerst erwähnten, die zweite mit solchem, das nach der anderen Methode dargestellt worden ist.

0,2980 Grm. lieferten 0,0544 Wasser und 0,0418 Zinkoxyd.
0,3438 „ „ 0,0646 „ „ 0,0486 „

Es sind demnach gefunden 18,26 und 18,80 pC. Wasser und 14,03 und 14,14 pC. Zinkoxyd, während die Theorie 18,72 pC. Wasser und 14,04 pC. Zinkoxyd verlangt.

Das Salz löst sich in Wasser ziemlich leicht auf, krystallisirt aber beim Erkalten der heifsen concentrirten Lösung zwar langsam, aber in ziemlicher Menge heraus. In Alkohol löst es sich in der Kälte wie beim Kochen nur schwer auf. In Aether ist es nicht löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Aether in Flocken gefällt. Beim Erhitzen giebt das Salz zunächst Wasser ab, schmilzt dann zu einer farblosen Flüssigkeit, die weiter erhitzt ins Kochen kommt, dichte weifse Nebel ausstöfst, endlich sich bräunt und schwärzt, unter Bildung eines theils flüssigen, theils festen, undeutlich krystallinischen Destillats. Die zuerst sich entwickelnden Dämpfe reagiren alkalisch, während das später erscheinende flüssige Destillat saure Reaction besitzt.

b) *Das neutrale Zinksalz* kann aus der freien Säure dadurch dargestellt werden, dafs man sie mit etwas weniger als der äquivalenten Menge kohlensauren Zinkoxyds und sehr vielem Wasser anhaltend kocht, die kochende Lösung filtrirt und das Filtrat im Wasserbade auf ein kleines Volumen eindampft. Es scheidet sich ein feines, weifses, sandartiges Pulver aus, das in Wasser äufserst schwer löslich ist. Es gelingt nicht, diese Verbindung dadurch rein zu erhalten, dafs man kohlensaures Zink mit etwas mehr als der äquivalenten Menge der Säure und wenig Wasser anhaltend kocht und das dabei ungelöst gebliebene Pulver abfiltrirt und auswäscht. Ich habe den Gehalt dieses unlöslichen Rückstandes an Zinkoxyd stets etwas zu hoch gefunden. Es ist darin immer noch eine kleine Menge unveränderten kohlensauren Zinks vorhanden.

Die Verbindung besteht aus sehr kleinen mikroskopischen Krystallen, die als kurze Prismen erscheinen und sich in Säuren leicht lösen, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether aber

unlöslich sind. Beim Erhitzen bräunt und schwärzt sie sich ohne zu schmelzen.

Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_9H_{15}ZnNO_4 + H_2O$ ausgedrückt.

0,2128 Grm. gaben bei 160° C. 0,0145 Wasser ab und hinterliefsen beim Glühen 0,0601 Zinkoxyd, das ist 6,81 pC. Wasser, 28,24 pC. Zinkoxyd.

Die Theorie verlangt 6,34 pC. Wasser, 28,52 pC. Zinkoxyd.

Salzsaure Imidodimethylessig-dimethylpropionsäure. — In Salzsäure löst sich die Säure viel leichter auf, als in Wasser. Beim Verdunsten der Lösung im Wasserbade bleibt ein farbloser, in Wasser äufserst leicht löslicher Rückstand, dessen Lösung beim freiwilligen Verdunsten zunächst syrupdick wird, endlich strahlig krystallinisch gesteht, unter Umständen aber auch in grofsen farblosen Krystallen anschiefst.

Diese Verbindung ist wasserfrei, denn sie verliert bei 105° C. kaum an Gewicht. Die bei dieser Temperatur getrocknete Substanz enthält 14,71 pC. Chlor, während die Formel $C_9H_{17}NO_4HCl$ 14,82 pC. Chlor erfordert.

0,2762 Grm. lieferten 0,1643 Chlorsilber.

In Alkohol löst sich diese Verbindung namentlich beim Kochen in reichlicher Menge und Aetherzusatz veranlafst nach und nach Abscheidung rhombischer Tafeln der Verbindung. Aether löst selbst beim Kochen nichts davon auf.

Salpetersaure Imidodimethylessig-dimethylpropionsäure. — In Salpetersäure löst sich die Säure schon in der Kälte leicht auf, beim freiwilligen Verdunsten der Lösung bleibt ein dicker Syrup zurück, der endlich strahlig krystallinisch gesteht, zuweilen auch kleine wasserklare prismatische Krystalle absetzt, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Es ist diefs offenbar die salpetersaure Verbindung der Imidosäure.

Wird diese Substanz erhitzt, so schmilzt sie zu einer farblosen, dicken, blasigen Flüssigkeit, die bei stärkerem

Erhitzen unter lebhaftem Aufkochen und Entwickelung ähnlich wie Buttersäure riechender, sich zu einer Flüssigkeit verdichtender Dämpfe gelb, braun und zuletzt schwarz wird. Die zurückbleibende Kohle verbrennt nicht ganz leicht.

In Alkohol ist die Verbindung sehr leicht löslich. Aether nimmt sie nicht auf, fällt sie vielmehr aus der alkoholischen Lösung aus. Diese wird durch Aetherzusatz trübe, klärt sich aber allmälig wieder, indem sich kleine farblose Körner an der Wand des Gefäfses absetzen, die mikroskopisch untersucht aus concentrisch gruppirten undeutlichen nadelförmigen Kryställchen zu bestehen scheinen.

Leider stand mir nicht genug dieser Verbindung zu Gebote, um sie einer analytischen Untersuchung zu unterwerfen.

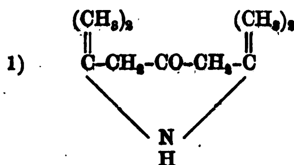
Schwefelsaure Imidodimethylessig-dimethylpropionsäure. — 1) Das saure Salz, erzeugt durch Auflösen der abgewogenen entsprechenden Mengen Schwefelsäure und Imidsäure in Wasser und Verdunsten im Vacuum, bildet einen dicken, zähen, wasserklaren Syrup, der in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether nicht löslich ist. Die alkoholische Lösung der Verbindung wird durch Aether als Säure gefällt.

2) Das neutrale Salz scheint nicht darstellbar zu sein. Wird Schwefelsäure und Imidosäure in dem Verhältnifs von einem Molecul zu zwei Moleculen in Wasser gelöst und die Lösung im Wasserbade verdunstet, so scheiden sich bald Krystalle ab, die mit kaltem Wasser abgewaschen und zwischen Fliefspapier geprefst von Schwefelsäure frei sind, also aus der Imidosäure bestehen.

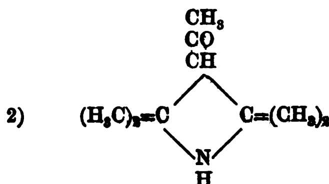
Salzsaure Imidodimethylessig-dimethylpropionsäure und Platinchlorid. — In Platinchloridlösung löst sich die Säure leicht auf und beim freiwilligen Verdunsten bleibt dann ein dicker gelber Syrup zurück, der auch nach längerer Zeit nicht Krystalle absetzt. Wird die dicke Flüssigkeit mit absolutem Alkohol vermischt, so bleibt die Mischung vollkommen klar.

Viel absoluter Aether trübt sie. Es scheidet sich eine kleine Menge einer gelben, wie Platinchloridlösung erscheinenden Flüssigkeit aus, die nochmals mit wenig Tropfen absoluten Alkohols versetzt eine klare Mischung liefert, die durch viel absoluten Aether nochmals, aber schwächer, getrübt wird. Bei jedesmaliger Wiederholung dieser Fällung der concentrirten Alkohollösung durch Aether wird der flüssige Niederschlag geringer, bis er zuletzt ganz ausbleibt. Es scheint daher eine Platinverbindung der Imidodimethylessig-dimethylpropionsäure nicht zu existiren.

Als Hauptergebnifs der Untersuchung der Oxydationsproducte des Triacetonamins darf nach dem Vorstehenden hingestellt werden, dafs diese Basis unter Aufnahme von 3 Atomen Sauerstoff in eine stickstoffhaltige Säure umgewandelt wird, welche zwei durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome enthält, sich aber auch mit Säuren verbinden kann, so dafs sie sowohl als zweibasische Säure, wie als einsäurige Basis auftreten kann. In ihren Eigenschaften steht diese Säure der Diglycolamidsäure so nahe, dafs man schon daraus auf analoge chemische Structur schliefsen darf. Eine Säure von solcher Structur mufs aber durch Oxydation entstehen aus einer Verbindung, deren Structur ausgedrückt wird durch die Formel :



sie kann nicht entstehen durch Oxydation einer Substanz, deren Structur durch die Formel :



ausgedrückt wird.

Erstere ist daher die wahre Structurformel des Triacetonamins.

Der Zweifel könnte indessen vielleicht noch aufgeworfen werden, ob nicht trotz meiner früheren Beweisführungen doch noch andere Structurformeln, als die oben im Text gegebenen, für das Triacetonamin möglich sein möchten.

Ich war nämlich von der Ansicht ausgegangen, dafs die Bildung des Triacetonamins aus dem Diacetonamin analog verlaufen müsse, wie die Bildung des Diacetonamins aus dem Ammoniak, d. h. dafs das zu dem Diacetonamin hinzutretende Acetonmolecul seinen Sauerstoff hergeben müsse, um Wasser zu bilden, so zwar, dafs dieser Sauerstoff mit einem Amidwasserstoffatom und einem Wasserstoffatom des das Carbonyl noch enthaltenden, innerhalb des Diacetonamins befindlichen Acetonrestes in Form von Wasser ausscheide.

Wenn aber der Vorgang etwa in der Weise stattfände, dafs dieses Wasserstoffatom einem der Methyle des sauerstofffreien Acetonrestes im Diacetonamin entnommen würde, oder so, dafs nicht das Sauerstoffatom des hinzutretenden Acetons, sondern das des Diacetonamins selbst dabei unter Bindung eines Amid- und eines Wasserstoffatoms des hinzugetretenen Acetons als Wasser ausgeschieden würde, so würde die Constitution des Triacetonamins durch andere Structurformeln auszudrücken sein, deren Unwahrscheinlichkeit bis zu der vorliegenden Arbeit zwar dargethan, deren Unmöglichkeit aber nicht streng erwiesen war.

Alle diese Structurformeln weisen aber eine Endgruppe $CO . CH_3$ (Acetyl) auf und diese müfste bei der Oxydation in Essigsäure oder Ameisensäure übergegangen sein. Eine neun Atome Kohlenstoff enthaltende Imidsäure hätte also, wenn eine derselben wirklich die wahre Structur des Triacetonamins ausdrückte, dadurch nicht entstehen können.

Vorliegende Arbeit liefert also den strengen Beweis, dafs die Structur des Triacetonamins allein durch die oben mit 1) bezeichnete Formel ausgedrückt werden darf.

Es bleibt mir schliefslich nur noch übrig, mich darüber auszusprechen, wodurch bei der Oxydation des Triacetonamins die Bildung der Amidodimethylpropionsäure bedingt ist.

Ich halte sie für ein weiteres Oxydationsproduct der Imidodimethylessig-dimethylpropionsäure, obgleich ich freilich den Beweis für diese Ansicht wegen Mangel an Material noch nicht habe beibringen können. Es scheint mir indessen kaum möglich daran zu zweifeln, um so weniger, als dadurch zugleich die Bildung der bei der Oxydation des Triacetonamins beobachteten geringen Menge flüchtiger Säuren ihre Erklärung finden würde.

Zum Schlufs sei es mir gestattet, Herrn Apotheker Schubert, welcher als mein Privatassistent mir bei Ausführung der der vorstehenden Arbeit zur Basis dienenden Versuche seine eifrige Hülfe gewährt hat, meinen besten Dank öffentlich auszusprechen.

Halle, den 2. März 1879.

---

103. Chromsaure Salze des Triacetonamins;

von *Demselben.*

Saures chromsaures Triacetonamin.

Bei Gelegenheit der vorstehenden Untersuchung hatte ich schwefelsaures Triacetonamin mit saurem chromsauren Kali in so viel heifsen Wassers gelöst, dafs nicht nur ersteres, sondern auch letzteres beim Erkalten gelöst bleiben mufste. Es entstanden dessenungeachtet beim Erkalten orangerothe Kry-

stalle, die in ihrer Form mit dem sauren chromsauren Kali keine Aehnlichkeit hatten.

Es gelingt in der That leicht, diese Krystalle durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen kalifrei zu erhalten.

Leichter erhält man sie indessen auf die Weise rein, dafs man vier Theile Chromsäure und sieben Theile krystallirtes Triacetonamin in heifsem Wasser löst und die Lösung langsam erkalten läfst. Es bilden sich beim Erkalten und später beim Verdunsten der Mutterlauge bis auf den letzten Tropfen lange, oft die ganze Flüssigkeit durchsetzende prismatische Krystalle, die in Wasser ziemlich schwer auflöslich sind.

Diese Krystalle sind äufserst zerbrechlich, flach, fast tafelförmig, an den Enden in der Regel nicht gut ausgebildet. Die Winkel, welche die Prismenflächen bilden, weichen sehr stark von dem Rechten ab. Beim Erhitzen verknistern die Krystalle und schwellen dann unter Entwickelung dichter weifser Dämpfe etwas an, sich dabei olivengrün, endlich schwarz färbend. Das Destillat besteht aus einer bräunlichrothen, allmälig fast ganz krystallinisch erstarrenden, alkalisch reagirenden, in Wasser löslichen Flüssigkeit, die mit etwas Platinchloridlösung versetzt lange nadelförmige, offenbar aus dem Platinsalz des Triacetonamins bestehende Krystalle absetzt.

Es wird also wenigstens ein Theil des Triacetonamins als solches beim Erhitzen aus dem Salz ausgetrieben.

Kochender Alkohol löst das Salz in erheblicher Menge auf. Die Lösung ist tief röthlichgelb gefärbt und setzt beim Erkalten einen Theil desselben in sehr kleinen rothen Krystallen ab. Die Lösung ist jetzt nur noch blafs röthlichgelb gefärbt und wird durch Aether kaum getrübt. Nach längerer Zeit setzen sich aber aus der Aethermischung sehr kleine Körnchen des Salzes ab. In Aether ist es nicht löslich.

Bei 100° C. geben die Krystalle kaum wägbare Spuren

Feuchtigkeit ab. Beim vorsichtigen Erhitzen, zuletzt Glühen an der Luft, hinterlassen sie reines Chromoxyd.

Da die Lösung derjenigen Mengen Basis und Säure, welche grade das saure Salz bilden können, bis auf den letzten Tropfen Krystalle des beschriebenen Salzes absetzt, so mufs eben das saure Salz entstanden sein. Aus der Menge der darin enthaltenen Chromsäure kann daher auch die des Triacetonamins berechnet werden. Die Analyse hat also nur den Zweck, den Wassergehalt der Verbindung zu ermitteln. Dieselbe ist sehr einfach, durch blofses Erhitzen und Glühen kann der Gehalt an Chromsäure und somit auch der an Triacetonamin ermittelt werden, durch den Verlust ergiebt sich das Wasser.

I. 0,2580 Grm. hinterliefsen 0,0730 Chromoxyd.

II. 0,2787 „ „ 0,0800 „

Daraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	Berechnet für $2\ CrO_3,\ 2\ C_9H_{17}NO,\ H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
Chromsäureanhydrid	37,88	37,96	37,77
Triacetonamin	58,71	58,85	58,54
Wasser	3,41	3,19	3,69
	100,00	100,00	100,00.

Die Zusammensetzung des Salzes ist also der des sauren chromsauren Kali's vollkommen analog. Sie kann durch die Formel $(C_9H_{18}NO)_2Cr_2O_7$ ausgedrückt werden.

Neutrales chromsaures Triacetonamin.

Mischt man Lösungen von einem Theil Chromsäure und von vier Theilen krystallisirten Triacetonamins, so erhält man eine intensiv gelbe Lösung, die beim Verdunsten kleine gelbe prismatische, leicht in Wasser lösliche Krystalle absetzt, welche das neutrale Salz sind. Diese Krystalle lösen sich nicht ohne Zersetzung in heifsem Wasser auf. Diese Lösung setzt beim Erkalten die orangerothen Krystalle des sauren Salzes ab. Soll das Umkrystallisiren gelingen, so mufs Triacetonamin hinzugefügt werden.

Um also diese Krystalle zur Analyse rein zu erhalten mufs man bei der Darstellung derselben auf ein Molecul Chromsäure mehr als zwei Molecule Triacetonamin lösen, die beim Erkalten der Lösung gebildeten Krystalle schnell mit kaltem Wasser abspülen und sofort abpressen.

Dieses Salz besitzt die intensive hellgelbe Farbe des neutralen chromsauren Kalis. Beim Erhitzen verhält es sich ganz ähnlich wie das saure Salz. Auch hier ist unter den Destillationsproducten eine reichliche Menge Triacetonamin. Auch dieses Salz schwillt unter Bildung weifser Nebel etwas an, indem es sich olivengrün, endlich schwarz färbt. Nur darin unterscheidet es sich, dafs es bei 105° C., wenn auch sehr langsam, so doch stetig an Gewicht abnimmt. Es erleidet also schon bei dieser Temperatur eine allmälige Zersetzung.

Wasser löst es viel leichter als das saure Salz. In kochendem Alkohol ist es ebenfalls löslich, aber die anfangs gelbe Farbe der Lösung geht allmälig in die gelbrothe über und beim Erkalten setzt sich ein amorpher brauner Bodensatz ab. In Aether ist das Salz nicht löslich.

Zur Analyse dienten 0,3426 Grm., die im Vacuum über Schwefelsäure ihr Gewicht nicht veränderten, wohl aber, wenn sie bei 100° erhitzt wurden. Nach etwa 30 Stunden war das Gewicht um circa 60 pC. verringert worden, die gelbe Farbe des Salzes war aber auch in die olivengrüne umgewandelt worden. Nach dem Glühen blieben 0,0616 Grm. Chromoxyd zurück. Hieraus ergiebt sich ein Gehalt an Chromsäure von 23,66 pC. Bei der Annahme, dafs dieses Salz dem gelben Kalisalz in der Zusammensetzung entspreche, ergiebt die Rechnung einen Gehalt von 23,36 pC. Chromsäure.

Das Salz ist also $(C_9H_{18}NO)_2CrO_4$.

Halle, den 24 März 1879.

---

104. Platinchloridverbindung des salzsauren Harnstoffs;

von *Demselben.*

Mischt man concentrirte Lösungen von Harnstoff und von Platinchlorid (Chloroplatinsäure) in dem Verhältnifs, dafs auf zwei Molecule Harnstoff ein Atom Platin in der Lösung enthalten ist und concentrirt man die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure, so bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit, sobald sie syrupdick geworden ist, eine krystallinisch erscheinende Decke fester Substanz, die anfänglich dunkel gelbbraun erscheinend, nach längerer Zeit mattgelb wird.

Zerstört man öfters diese Decke durch Umrühren und läfst man dann immer von Neuem das Vacuum verdunstend einwirken, so scheiden sich endlich auf dem Boden der Schale Krystalle ab, die durch Absaugen und Abpressen gereinigt, durch Umkrystallisiren in gleicher Weise vollkommen rein erhalten werden können.

Diese Krystalle sind gelb gefärbt. Sie erscheinen häufig als rechtwinkelige Tafeln, bestehen aber aus rhombischen Prismen, die oft bedeutende Gröfse erlangen, aber meist nicht beim Verdunsten der Lösung im Vacuum, sondern besonders dann, wenn aus der Lösung schon ausgeschiedene kleinere Krystalle der Verbindung durch ganz gelinde Wärme in der Mutterlauge gröfstentheils wieder gelöst werden und die Mischung nun der Erkaltung und langsamen Verdunstung über Schwefelsäure überlassen wird.

Die Form der Krystalle auszumitteln ist nicht wohl möglich, weil sie einerseits meistens unvollkommen ausgebildet, andererseits aber an der Luft leicht veränderlich sind. In Wasser sind sie nämlich aufserordentlich leicht löslich, so dafs sie in sehr feuchter Luft zerfliefsen. In ganz trockener Luft

dagegen verwittern sie, obgleich nicht gerade sehr leicht. In wenig feuchter Luft halten sie sich ziemlich unverändert, während in derselben Luft befindliches Platinchlorid zerfliefst. Der Gedanke, sie könnten aus mit Harnstoffkrystallen gemengter Chloroplatinsäure bestehen, wird dadurch entschieden widerlegt.

In Alkohol, selbst absolutem, sind sie ebenfalls aufserordentlich leicht löslich. Es ist mir nicht gelungen, durch Erkalten der heifs concentrirten alkoholischen Lösung die Krystalle wieder zu erzeugen.

Auch im vollkommen entwässerten Zustande löst sich die Verbindung in absolutem Alkohol äufserst leicht auf. Durch absoluten Aether wird sie dann in Form einer Flüssigkeit ausgeschieden.

In Aether ist sie nicht löslich. Aber selbst die entwässerte Substanz backt, wenn der Aether, womit sie übergossen wird, nicht mit äufserster Sorgfalt von Alkohol und Wasser befreit ist, zu einer halbflüssigen Masse zusammen.

Die Krystalle über Schwefelsäure von allem Krystallwasser zu befreien ist langwierig. Durch Mitanwendung des Vacuums wird das Trocknen nur wenig beschleunigt. Läfst man aber höhere Temperatur darauf wirken, so ist Zersetzung zu fürchten. Bei 105° C. backt die Verbindung etwas zusammen und nimmt zuerst bedeutend, dann aber stetig sehr langsam an Gewicht ab, so dafs, um Constanz des Gewichts zu erreichen, lange Zeit erforderlich ist.

0,3490 Grm. Substanz bedurften dazu 24 Stunden Erhitzung bei 105° C.

Am Zweckmäfsigsten trocknet man die in einem warmem Mörser gepulverte und darin bis zur staubigen Trockne zerriebene Substanz zuerst etwa 12 Stunden über Schwefelsäure, erhitzt sie dann etwa eine halbe Stunde bei 95 bis 97° C., bei welcher Temperatur Zersetzung noch nicht erfolgt und wägt

sie nach dem Erkalten. Bei nochmaligem Erhitzen bis zu der angegebenen Temperatur wird in den meisten Fällen keine, wenn aber, doch nur eine äufserst geringe Gewichtsabnahme bemerkt werden.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen :

I. 0,2208 Grm. der nur abgeprefsten, nicht gepulverten Krystalle verloren bei 95 bis 97° C. 0,0150 Wasser und hinterliefsen 0,0762 Platin.

II. 0,2832 Grm. der trockenen Substanz lieferten mit Natronkalk verbrannt 0,2064 Platin.

III. 0,3904 Grm. derselben Substanz gaben 0,0664 Kohlensäure, 0,0746 Wasser und 0,1449 Platin.

IV. 0,3734 Grm. verloren bei 95 bis 97° C. 0,0244 an Gewicht.

V. 0,4465 " " " " " " 0,0283 " "

	Berechnet für $C_2H_{10}N_4O_2PtCl_6$	Gefunden			Mittel
		I.	II.	III.	
Kohlenstoff	4,51	—	—	4,64	4,64
Wasserstoff	1,88	—	—	2,12	2,12
Stickstoff	10,52	—	10,36	—	10,36
Sauerstoff	6,01	—	—	—	6,01
Platin	37,08	37,03	—	37,12	37,08
Chlor	40,00	—	—	—	40,00
	100				100.

Die Verbindung krystallisirt mit zwei Moleculen Wasser. Den Krystallen gebührt also die Formel $(CH_4N_2O, HCl)_2 + PtCl_4 + 2 H_2O$. Gefunden sind im Mittel 6,55 pC. Wasser. Die Rechnung verlangt 6,33 pC.

Bei der Elementaranalyse zeigte sich, dafs in der Hitze die Substanz ihre Farbe zunächst nicht merklich verändert, obgleich Wasser und auch Kohlensäure schon reichlich gebildet worden. Es ist klar, dafs zunächst Ammoniumplatinchlorid entsteht. Der Versuch hat diefs bestätigt. Oben habe ich der steten Gewichtsabnahme derselben bei 100 bis 105° C. Erwähnung gethan. Trocknet man die entwässerte Verbindung anhaltend bei dieser Temperatur, so löst sie sich in Alkohol nicht mehr auf und im Rückstande bleibt ein gelbes,

auch in Wasser schwer lösliches Pulver, welches im Wesentlichen aus Platinsalmiak besteht.

Die Frage, was neben Platinsalmiak erzeugt wird, dürfte von vorn herein dahin zu beantworten sein, dafs Cyansäure und Cyanursäure entstehen mufs. Erstere ist in der That nicht das einzige Product, denn die bei 105⁰ bis zum constanten Gewicht erhitzte Verbindung ist nicht reiner Platinsalmiak. Der Gewichtsverlust, welchen dieselbe dabei erleidet, liefert schon dafür den Beweis. Er beträgt nämlich nur etwa halb so viel, als er betragen müfste, wenn das Platinsalz geradeauf in Platinsalmiak und Cyansäure zerfiele.

Kocht man den gebildeten Platinsalmiak mit wenig Wasser, so scheiden sich aus der filtrirten Flüssigkeit nicht blofs octaëdrische Krystalle jenes Körpers aus, sondern es bilden sich auch farblose, theils regulär sechsseitige Blättchen, theils concentrisch gruppirte, sehr dünn tafelförmig erscheinende prismatische Krystalle, die oft zu einem regulär sechsseitigen Stern vereinigt sind. Oft erscheinen die Krystalle keilförmig, wie ich sie ganz ähnlich bei der Cyanursäure beobachtet habe.

Aufserdem bilden sich aber auch noch gelbgefärbte, nadelförmige oder prismatische Krystalle, die in Wasser merklich leichter löslich sind, als der Platinsalmiak, aber viel schwerer, als die Platinchloridverbindung des Harnstoffs. Es wäre nicht unmöglich, dafs beim Erhitzen derselben etwas der Platinverbindung des Guanidins gebildet würde, der die beobachtete sehr ähnlich erscheint. Bis jetzt habe ich die so gebildeten Körper, welche nur in sehr kleiner Menge bei der Zersetzung der Platinchloridverbindung des Harnstoffs entstehen, nicht genauer untersuchen können.

Halle, den 26. April 1879.

Ueber die Darstellung der Perbromsäure;

von Dr. *Guido Wolfram*,

Assistent an der Kgl. chem. Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege in Dresden.

(Eingelaufen den 14. April 1879.)

Nach einer vorläufigen Mittheilung von H. Kämmerer (Journal für praktische Chemie **90**, 190) gelingt die Darstellung einer der Ueberjod- und Ueberchlorsäure analog zusammengesetzten Ueberbromsäure sehr leicht durch Einwirkung von Brom auf Ueberchlorsäure unter Entwickelung von Chlor. Die wässerige Säure soll sich auf dem Wasserbade zum farblosen Oele concentriren lassen und durch schweflige Säure, Schwefelwasserstoff oder Salzsäure nicht zersetzt werden. Das Kali-, Baryt- und Bleisalz soll schwer löslich sein, das Silbersalz soll sich in heifsem Wasser leicht lösen und beim Erkalten in stark lichtbrechenden Krystallen abscheiden.

In einer später erschienenen Arbeit (Pogg. Ann. **138**, 405) giebt H. Kämmerer an : „Die Einwirkung von Br auf $HClO_4$ unter Entwickelung von Cl und Bildung von $HBrO_4$ findet nur unter nicht leicht zu treffenden Bedingungen statt. Ich habe sie bei Einwirkung von wasserfreiem Bromdampf auf den Dampf des Hydrates $HClO_4$ beobachtet. Da diesem aber gewöhnlich als Zersetzungsproduct der $HClO_4$ etwas Cl_2O_3 beigemischt ist und diese auf die Tetroxybromsäure reducirend einwirkt, erhält man häufig bei Anstellung dieses Versuches $HBrO_4$ oder nur Spuren derselben und da sich der Versuch nur in offenen Apparaten anstellen läfst, wodurch man den schädlichen Einflüssen von Cl, Br und Cl_2O_3 ausgesetzt ist, mufste ich auf die weitere Verfolgung dieser Reaction verzichten“.

P. Muir (Chem. Soc. J. [2] **12**, 324) wollte durch

Schütteln von Ueberchlorsäure mit Brom Perbromsäure erhalten haben, widerruft aber diese Angabe später.

R. W. Emerson Macivor (Chem. News **33**, 35; Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1876, 187) bestreitet auf Grund seiner Versuche die Angaben von Kämmerer über die Bildung der Ueberbromsäure bei Einwirkung von Brom auf Ueberchlorsäure. P. Muir (Chem. Soc. J. 1876, **2**, 469; Chem. Centralbl. 1877, S. 113) hat wässerige Ueberchlorsäure mit überschüssigem Brom am Rückflufskühler gelinde erwärmt, mit Silbercarbonat versetzt, noch kurze Zeit erhitzt und nur überchlorsaures Silber und Bromsilber erhalten.

Da Muir nicht, wie Kämmerer für die Bildung der Ueberbromsäure verlangt, Ueberchlorsäurehydrat, $HClO_4$, sondern wässerige Säure verwendete, so erschien nicht ausgeschlossen, dafs genau nach Kämmerer's Angaben verfahren doch Perbromsäure erhalten werden könne.

Um diesen Versuch ausführen zu können verfertigte ich mir einen Apparat, welcher jede Belästigung durch Bromdämpfe u. s. w. ausschlofs. Eine zweimal rechtwinkelig gebogene Glasröhre wurde mit dem einen Ende in den Hals eines Fläschchens eingeschliffen, welches zur Aufnahme des getrockneten Broms dienen sollte und mit dem anderen Ende luftdicht in den Tubus einer Retorte eingeschliffen. Der Hals der Retorte pafste gasdicht in den der Vorlage, in deren Tubus das eine Ende eines zweimal rechtwinkelig gebogenen Rohres eingeschliffen war, welches mit dem anderen Ende in eine Brom aufnehmende Flüssigkeit getaucht werden konnte. Das zu den Versuchen benutzte Brom wurde mit mehrmals erneuten Portionen Schwefelsäure von 1,842 spec. Gewicht geschüttelt und dann mittelst einer Pipette in das Fläschchen gebracht. In der Retorte wurden 1 Th. reines überchlorsaures Kali (frei von chlorsaurem Kali) mit 4 Th. Nordhäuser Schwefelsäure gemischt und im Luftbade erhitzt. Sobald die Destillation be-

gann, wurde das Fläschchen mit Brom in heifses Wasser gebracht. Die Bromdämpfe traten sehr bald in die Retorte und verschwanden darin sofort. Die Bromzufuhr wurde so lange gesteigert, bis die Dämpfe im Ueberschusse vorhanden waren und in der durch Wasser gekühlten Vorlage sich neben dem öligen Destillate auch Bromtropfen ansammelten. Die nicht condensirten Bromdämpfe wurden in verdünnte Natronlauge geleitet.

Sobald sich im Halse der Retorte Krystalle bildeten, ein Zeichen, dafs wässerige Ueberchlorsäure überzugehen begann, wurde die Destillation unterbrochen.

Das Destillat mischte sich unter starker Erwärmung und Nebelbildung mit Wasser und konnte, wie Kämmerer von seiner Ueberbromsäure angiebt, auf dem Wasserbade zum farblosen Oele abgedampft und so das überschüssige Brom entfernt werden. Mit Wasser verdünnt zeigte die Säure alle die von Kämmerer angegebenen Reactionen der Ueberbromsäure, war nicht zersetzbar durch Salzsäure, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff, gab ein schwer lösliches Kali-, Baryt-, Blei- und Silbersalz, nur konnte das letztere nicht in „langen, das Licht stark brechenden Nadeln" erhalten werden. Das Kalisalz abfiltrirt, getrocknet und geschmolzen mufste, im Falle es Ueberbromsäure enthielt, analog allen anderen Oxysäuren von Jod, Brom und Chlor, unter Sauerstoffentwickelung in das Haloïdsalz, in Bromkalium, zerfallen. Die Sauerstoffentwickelung trat ein, aber in der Schmelze konnte *keine Spur* von *Brom*, wohl aber sehr viel *Chlor* nachgewiesen werden. Das Filtrat vom Kalisalze gab mit Baryt- und Bleisalzen immer noch sehr starken weifsen Niederschlag und enthielt *Schwefelsäure.* Nach dem Eindampfen des Filtrats vom Kalisalze und Schmelzen des Rückstandes konnte auch darin keine Spur von Brom nachgewiesen werden.

Das Destillat bestand aus *Ueberchlorsäure* und *Schwefelsäure.*

Kämmerer sucht die Nichtbildung der Ueberbromsäure durch das Auftreten und die reducirende Wirkung von chloriger Säure zu erklären. Ich glaube, dafs dieser Einwurf bei meinen Versuchen ganz ausgeschlossen sein mufs. Der Dampf der chlorigen Säure zerlegt sich nach Millon bei 57° C. in Chlor und Sauerstoff. Da das Ueberchlorsäurehydrat $HClO_4$ erst bei 110° C. destillirt und die Temperatur bis zum Uebergehen der wässerigen Säure auf 200° C. steigt, so werden bei diesen Temperaturen wohl auch die letzten Spuren von chloriger Säure zerlegt worden sein.

Ferner würde bei einer Oxydation der chlorigen Säure sich Unterchlorsäure und Chlorsäure bilden, da erstere sich aber bei 60 bis 63° C. zerlegt, also nur sehr wenig beständiger ist als chlorige Säure und die Chlorsäure im wasserfreien Zustand nicht bestehen kann, so erscheint es sehr fraglich, ob überhaupt die chlorige Säure eine reducirende Wirkung äufsern würde.

Wie bekannt zersetzt sich die Ueberchlorsäure beim Erhitzen mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure in Sauerstoff und Chlor. Dieses absorbirt das eintretende Brom unter Bildung von Chlorbrom und es ist möglich, dafs dieses Verschwinden der Bromdämpfe mit zu dem Irrthume einer Bildung von Ueberbromsäure auf diesem Wege Anlafs gegeben hat.

Im Destillate finden sich circa 30 pC. der angewendeten Ueberchlorsäure wieder, circa 50 pC. werden in Chlor und Sauerstoff zerlegt und circa 20 pC. bleiben unzersetzt in der Mischung von Schwefelsäure und doppelt-schwefelsaurem Kali gelöst und können durch Eingiefsen in Wasser zum Theil wiedergewonnen werden.

Ich habe die Versuche, Ueberbromsäure durch Einwirkung von wasserfreiem Bromdampf auf den Dampf des Ueberchlorsäurehydrates $HClO_4$ darzustellen, oft wiederholt, doch nie eine Spur davon erhalten.

Untersuchungen aus dem Laboratorium von Professor Th. Zincke.

(Eingelaufen den 27. März 1879.)

I. Ueber die Orthobrombenzoësäure;

von *Maliakas Rhalis* aus Lesbos.

Die der Orthoreihe angehörige einfach gebromte Benzoësäure ist erst vor einigen Jahren dargestellt worden und bis jetzt noch nicht Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, während die aus der Salicylsäure (Orthooxybenzoësäure) ohne Schwierigkeit darstellbare o-Chlorbenzoësäure, lange bekannt ist und auch schon wiederholt studirt wurde.

Es hat natürlich nicht an Versuchen gefehlt, die Orthobrombenzoësäure, deren Existenz mit gröfster Bestimmtheit vorausgesagt werden konnte, nach den zur Herstellung von substituirten Benzoësäuren gebräuchlichen Methoden darzustellen.

Hübner und Ohly *) versuchten durch Einwirkung von Fünffach-Bromphosphor oder von Bromwasserstoff die Salicylsäure in die correspondirende Bromverbindung überzuführen, aber sie konnten auf diesem Wege keine gebromte Säure erhalten. Später wiederholte V. v. Richter **) die Versuche mit Fünffach-Bromphosphor und wandte auch den Dreifach-Bromphosphor an, ohne indessen bessere Resultate zu erzielen.

Auch von der Benzoësäure ausgehend gelang es verschiedenen Forschern nicht, die der Salicylsäure entsprechende Brombenzoësäure zu gewinnen, man erhielt bei der Einwirkung von Brom auf Benzoësäure oder benzoësaures Silber immer die gewöhnliche Brombenzoësäure (jetzt Metasäure),

*) Diese Annalen **148**, 251.

**) Zeitschrift für Chemie 1869, 458.

ohne nachweisbare Mengen einer isomeren Säure; nur V. v. Richter *) glaubte auf diesem Wege die Orthosäure (damals Meta-) neben der gewöhnlichen Brombenzoësäure erhalten zu haben, doch konnte die von ihm gewählte Methode unmöglich zu einer reinen Säure führen und bei einer sorgfältigen Prüfung dieses Gegenstandes durch Hübner und durch Friedburg **) wurde denn auch thatsächlich die Abwesenheit irgend erheblicher Mengen einer zweiten Monobrombenzoësäure mit Sicherheit nachgewiesen.

Eben so wenig Erfolg erzielte man durch Oxydation der gebromten Toluole; bei Anwendung des gewöhnlichen Bromtoluols wurde die Parasäure (Bromdracylsäure) erhalten, doch konnte hier eine zweite Säure übersehen worden sein, da das gewöhnliche Bromtoluol anfänglich für einen einheitlichen Körper gehalten wurde. Aber auch Hübner und Wallach ***), als sie das Vorhandensein einer zweiten Modification, in welcher man sehr bald die Orthoverbindung vermuthete, in dem rohen Bromtoluol bemerkten und in Folge dessen die Oxydation wiederholten, konnten nur p-Brombenzoësäure nachweisen. Nicht glücklicher war Wroblevsky †), welcher mit reinem Orthobromtoluol (von ihm anfangs noch Metabromtoluol genannt) arbeitete; er erhielt überhaupt keine Säure, während ihm das dritte Bromtoluol die gewöhnliche Metabrombenzoësäure gab ††). Es wurde jetzt klar †††), dafs das angewandte Oxydationsmittel, die bekannte Chromsäuremischung, dasjenige Bromtoluol, welches Orthobrombenzoë-

---

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 459.

) Hübner, Zeitschrift für Chemie 1869, 514; Friedburg, diese Annalen **158, 19.

***) Diese Annalen **154**, 293.

†) Daselbst **168**, 172; Zeitschrift für Chemie 1871, 609.

††) Diese Annalen **168**, 156.

†††) Fittig, Zeitschrift für Chemie 1871, 179.

säure hätte liefern müssen, zerstört hatte, aber merkwürdigerweise wurde nicht gleich an die Anwendung eines weniger energisch wirkenden Oxydationsmittels gedacht.

Endlich gelang es V. v. Richter *), durch eine eigenthümliche Reaction eine Brombenzoësäure darzustellen, welche verschieden war von der Parabrombenzoësäure und der gewöhnlichen Brombenzoësäure und die er demgemäfs zur Salicylsäure- und Phtalsäurereihe rechnete. Richter erhielt diese Säure durch Erhitzen des aus Dinitrobenzol (90°) dargestellten Nitrobrombenzols (56°) mit Cyankalium und Alkohol und späterem Erhitzen des entstandenen Products mit Kalihydrat; er stellte gleichzeitig dieselbe Säure aus dem Diazoperbromid der Anthranilsäure durch Behandeln mit Alkohol dar und fand den Schmelzpunkt der neuen Säure bei 137 bis 138°, also nicht höher als den der Chlorsalylsäure (Orthochlorbenzoësäure). Diese Versuche fielen in die Zeit, wo die Frage nach der relativen Stellung der Benzolderivate auf der Tagesordnung stand; sie riefen, da die von Richter aus seinen Versuchen gezogenen Schlüsse (die Stellungen betreffend) mit den Ergebnissen anderweitiger Versuche nicht stimmten, eine lebhafte Controverse hervor, deren Wiedergabe nicht hierher gehört; manchem Chemiker mag auch die Richter'sche Säure ihres niedrigen Schmelzpunktes wegen zweifelhaft erschienen sein.

Diese Unsicherheit wurde beseitigt, als Zincke **) durch Oxydation des flüssigen Bromtoluols (durch Ausfrierenlassen von dem gröfsten Theil der p-Modification befreit) mit verdünnter Salpetersäure die Orthobrombenzoësäure darstellte, ganz in derselben Weise, wie Kekulé ***) die Orthojodbenzoësäure dargestellt hatte. Zincke fand den Schmelz-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 459.

**) Daselbst 7, 1502.

***) Daselbst 7, 1006.

punkt zu 147 bis 148°, also 10° höher wie Richter und diefs veranlafste ihn zu einer Wiederholung des Richter'schen Versuchs mit Nitrobrombenzol (Schmelzpunkt 56°); er erhielt hierbei nach sorgfältiger nicht leichter Reinigung genau dieselbe Säure, wie aus flüssigem Bromtoluol. Richter's Angaben waren also, abgesehen vom Schmelzpunkt, correct; das allen Reactionen zufolge der Metareihe (1, 3) angehörige Nitrobrombenzol lieferte mit Cyankalium die Orthobrombenzoësäure (1, 2); es mufste hier eine complicirtere Reaction eingetreten sein, welche Richter später auch annahm und über welche er sich ausführlicher äufserte *). Nach Zincke's Methode hat dann Burghard **) die Orthobrombenzoësäure dargestellt und dieselbe in eine Nitroverbindung übergeführt, ohne indessen speciellere Angaben zu machen.

Darstellung der Säure. — Die zu meiner Untersuchung nöthige Säure habe ich aus den flüssigen Antheilen des rohen Bromtoluols durch Oxydation dargestellt. Als Oxydationsmittel wurde nach dem Vorgange von O. Emmerling ***) übermangansaures Kali angewandt, welches der verdünnten Salpetersäure gegenüber den grofsen Vortheil hat, dafs die Oxydation rasch verläuft; die Ausbeute ist aber eine bedeutend geringere wie bei Anwendung von Salpetersäure, da ein Theil des Bromtoluols zu Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt wird.

Je 30 bis 40 Grm. Bromtoluol wurden mit 70 bis 80 Grm. übermangansaurem Kali und 1 Liter Wasser 4 bis 5 Stunden am umgekehrten Kühler gekocht, das unangegriffene Bromtoluol abdestillirt, etwa noch vorhandenes übermangansaures Salz durch etwas Alkohol zersetzt, vom Manganhyperoxydhydrat abfiltrirt und die Lösung mit Salzsäure ausgesäuert.

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 1418.

**) Daselbst 8, 560.

***) Daselbst 8, 880.

Hierbei scheidet sich die in grofser Menge vorhandene Parabrombenzoësäure mit etwas Orthosäure gemengt aus, während der gröfste Theil der letzteren in Lösung bleibt. Durch Eindampfen und Auskrystallisirenlassen wird die in dieser Lösung enthaltene Orthosäure gewonnen; den in der Parasäure enthaltenen Rest bringt man durch wiederholtes Ausziehen mit wenig heifsem Wasser in Lösung und reinigt die Orthosäure schliefslich durch Ueberführung in das Barytsalz. Man sättigt mit Barythydrat, dampft zur Trockne ein und krystallisirt aus Alkohol um, wobei das Baryumsalz in langen schönen Nadeln gewonnen wird, die rasch verwittern. Durch Lösen derselben in wenig Wasser und Ansäuern mit Salzsäure gewinnt man daraus die reine Säure.

Orthobrombenzoësäure, $C_6H_4BrCO_2H$.

Die Säure krystallisirt aus heifsem Wasser in schönen farblosen Nadeln, welche eine Länge von 3 bis 4 CM. erreichen können und schönen Seideglanz besitzen; sie schmilzt bei 150° und sublimirt in langen glänzenden Nadeln, welche bei derselben Temperatur schmelzen (Zincke giebt den Schmelzpunkt zu 147 bis 148° an). In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, aber doch bei Weitem löslicher als die beiden isomeren Säuren; von Alkohol, Aether, Chloroform wird sie sehr leicht gelöst. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich die Orthosäure nicht oder doch nur sehr langsam, während Para- und Metasäure mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Beim Schmelzen mit Kalihydrat lieferte die Säure nur wenig Salicylsäure, der gröfste Theil war in eine andere durch Eisenchlorid in gelblichen amorphen Flocken fällbare Säure (Paraoxybenzoësäure?) übergegangen. V. v. Richter *) erwähnt diese zweite Säure nicht, sie scheint sich also nicht immer zu bilden.

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 4, 459.

Bei der Analyse der wiederholt aus Wasser krystallisirten über Schwefelsäure getrockneten Säure wurden die folgenden Daten erhalten :

I. 0,5089 Grm. lieferten mit Bleichromat verbrannt 0,7789 CO_2 (die Wasserbestimmung verunglückte).

II. 0,517 Grm. lieferten 0,787 CO_2 und 0,1354 H_2O.

III. 0,3709 Grm. mit rauchender Salpetersäure, Kaliumdichromat und Silbernitrat auf 180° erhitzt gaben 0,3497 AgBr.

	Berechnet für $C_7H_5BrO_2$	Gefunden I.	II.	III.
C	41,79	41,73	41,53	—
H	2,49	—	2,92	—
Br	39,80	—	—	40,12
O	15,92	—	—	—
	100,00.			

Die Orthobrombenzoësäure bildet gut charakterisirte Salze, von denen einige hübsch krystallisiren; die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser leicht, die der schweren Metalle meist schwer löslich.

Kaliumsalz, $C_7H_4BrO_2K + 2H_2O$. — Wird am besten aus dem Baryumsalz durch Zersetzen mit kohlensaurem Kali dargestellt. Es ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in grofsen, glasglänzenden, durchsichtigen monoklinen Krystalltafeln, in der Form an die Krystalle des salpetersauren Natrons erinnernd. An der Luft verwittert das Salz nicht; im Capillarröhrchen schmilzt es bei 245°.

0,5960 Grm. verloren bei 180° 0,074 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_4BrO_2K + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	15,07	14,94.

0,4248 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,1567 K_2SO_4.

	Berechnet für $C_7H_4BrO_2K$	Gefunden
K	16,35	16,54.

Natriumsalz, $C_7H_4BrO_2Na$. — In Alkohol und in Wasser sehr leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt

es in glänzenden, sich fettig anfühlenden Blättern, welche kein Krystallwasser enthalten; aus der wässerigen, sehr concentrirten Lösung scheidet es sich ähnlich wie das Kaliumsalz ab.

0,4597 Grm. blätteriges Salz bei 150° getrocknet lieferten 0,1558 Na_2SO_4.

Berechnet für $C_7H_4BrO_2Na$	Gefunden
10,31	10,96.

Baryumsalz. — Dieses Salz kann man im wasser- und im alkoholhaltigen Zustande darstellen. In der ersteren Form bietet es wenig Charakteristisches dar, ist aufserordentlich leicht in Wasser löslich und krystallisirt nur schwierig in deutlichen Krystallen.

Mit Alkohol verbunden erhält man es leicht durch Umkrystallisiren des trockenen Salzes aus Alkohol; es bildet lange, meist concentrisch gruppirte glänzende Nadeln, welche an der Luft sehr rasch ihren Glanz verlieren, trübe werden und verwittern.

Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht der Formel $Ba(C_7H_4BrO_2)_2 + 2\,C_2H_6O$.

3,0463 Grm. des frisch kystallisirten, rasch abgeprefsten und bei ganz niedriger Temperatur getrockneten Salzes verloren im Liebig'schen Rohr bei 120° 0,4465 Grm.

Berechnet für 2 Mol. Alkohol	Gefunden
17,12	17,22.

0,5057 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,2152 $BaSO_4$.

	Berechnet für $Ba(C_7H_4BrO_2)_2$	Gefunden
Ba	25,51	25,01.

Dafs der beim Trocknen entstandene Gewichtsverlust nur von Krystallalkohol herrühren kann, zeigen die folgende Versuche :

Einige Gramm des schon etwas verwitterten Salzes wurden im Liebig'schen Rohr, welches mit einem vollständig montirten, zum Glühen erhitzten Verbrennungsrohr in Verbindung stand, im Wasserbade erwärmt, während gleichzeitig ein trockener Luftstrom durch den ganzen Apparat geleitet wurde. Die Gewichtszunahme des Kaliapparats betrug bei einem Versuch 0,0845 Grm., die des Chlorcalciumrohrs 0,0644 Grm., bei einem

zweiten Versuch 0,0936 und 0,078 Grm. Daraus berechnet sich das Verhältnifs von H zu C = 1 : 3,5 und 1 : 3, während Alkohol 1 : 4 verlangt.

Eigenthümlich ist das Verhalten des Salzes gegen Kohlensäure. Während eine wässerige Lösung des Baryumsalzes durch Kohlensäure nicht zerlegt wird, eine Lösung der Säure in Wasser vielmehr den kohlensauren Baryt zerlegt, wird eine alkoholische Lösung der Baryumverbindung durch Kohlensäure zersetzt und zwar scheint die Hälfte des gelösten Baryts auszufallen. In der Lösung ist freie Säure neben neutralem Salz erhalten und nicht, wie man wohl erwarten konnte, ein saures Salz; beim Eindampfen scheidet sich zuerst das Baryumsalz (gef. 25,22 pC. Ba) aus, dann folgt die freie Säure.

Bei einem Versuch lieferten 1,1695 Grm. trockenes Baryumsalz in etwa 100 Grm. Alkohol gelöst und 1 bis 1½ Stunden mit Kohlensäure behandelt 0,2063 $BaCO_3$ = 0,1435 Ba, während die Gesammtmenge des gelösten Baryums 0,2981 Grm. betrug.

Diese Zersetzbarkeit des orthobrombenzoësauren Baryts durch Kohlensäure zeigt, wie sehr die Affinitätswirkungen durch äufsere Verhältnisse geändert werden können; wahrscheinlich finden ähnliche Verhältnisse bei vielen Salzen statt; bei der Essigsäure sind sie bekannt, essigsaures Kali wird in alkoholischer Lösung durch CO_2 zerlegt, nicht aber in wässeriger Lösung.

Calciumsalz, $(C_7H_4BrO_2)_2Ca + 3 H_2O$. — In Alkohol und in Wasser schwerer löslich als das Baryumsalz; aus beiden Lösungsmitteln krystallisirt es mit 3 Mol. H_2O; ein alkoholhaltiges Salz wurde nicht erhalten; es bildet aus alkoholischer Lösung abgeschieden feine wollige Nadeln oder flockige Massen.

1,7828 Grm. verloren im Liebig'schen Rohr bei 150° 0,1807 Grm.

Berechnet für 3 Mol. H_2O	Gefunden
10,93	10,68.

0,5867 Grm. wasserfreies Salz mit oxalsaurem Ammonium gefällt u. s. w. lieferten 0,0681 CaO.

	Berechnet	Gefunden
Ca	9,09	9,05.

Zinksalz, $(C_7H_4BrO_2)_2Zn$. — Durch Umsetzung mit Zinksulfat aus dem Baryumsalz dargestellt. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung bleibt es als feste glasige Masse zurück, welche beim Erhitzen mit Wasser schmilzt und sich langsam auflöst. In Alkohol ist es ebenfalls löslich und scheidet sich beim langsamen Verdunsten dieser Lösung in kugeligen aneinander gereihten Aggregaten aus.

0,8245 Grm. bei 120 bis 130° getrocknetes Salz lieferten 0,1128 ZnO.

	Berechnet	Gefunden
Zn	13,9	13,7.

Kupfersalz. a) *Neutrales* $(C_7H_4BrO_2)_2Cu + H_2O$. — Dieses Salz kann in zwei Formen erhalten werden. Erwärmt man die durch Zersetzung der Baryumsalzlösung mit Kupfervitriol erhaltene schön grüne Lösung, so scheidet sich das gelöste Salz fast vollständig in intensiv grünen Blättchen aus. Dieselben schmelzen unter Zersetzung bei 257° und werden beim Liegen trübe und matt. In kaltem Wasser löst sich das einmal ausgeschiedene Salz nur sehr wenig, in heifsem Wasser löst es sich langsam auf; in kaltem Alkohol ist es in der Kälte löslich und scheidet sich beim Verdunsten in sehr schönen grünen glänzenden Nadeln ab, welche ebenfalls leicht trübe werden und bei 257° schmelzen.

4,2466 Grm. der grünen Blättchen verloren bei 140 bis 150° 0,1655 H_2O.

Berechnet für 1 Mol. H_2O	Gefunden
3,89	4,05.

0,5861 Grm. trockenes Salz gaben 0,1024 Cu_2S.

	Berechnet	Gefunden
Cu	13,68	13,93.

b) *Basisches Salz*, $C_7H_4BrO_2CuOH$. — Dieses Salz entsteht beim Kochen der alkoholischen Lösung des neutralen Salzes (2,6118 Grm. lieferten 0,7563 Grm.); es bildet einen feinen blauen, in heifsem Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher sich bei 180° zersetzt. Im Filtrat ist neutrales Salz und freie Säure vorhanden, welche leicht daraus abgeschieden werden können.

0,7563 Grm. des blauen Niederschlags lieferten 0,2288 Cu_2S.

	Berechnet	Gefunden
Cu	24,06	23,44.

Bleisalz. — Versetzt man eine wässerige Lösung des Baryumsalzes mit Bleiacetat, so scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus, welcher sich beim Kochen mit Wasser unter theilweiser Lösung in eine harzige Masse verwandelt. Analysen dieses Niederschlags zeigten, dafs hier basische Verbindungen vorliegen mufsten.

Wird an Stelle von Bleiacetat Bleinitrat angewandt, so entsteht ebenfalls ein weifser, sich leicht harzig zusammenballender Niederschlag. Die Lösung enthält aber noch beträchtlich Salz gelöst, welches beim Stehen oder Erhitzen in krystallinischen Körnern herausfällt. In Alkohol löst sich dieses Salz beim Kochen auf, die Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und scheidet endlich lange feine seideglänzende Nadeln aus, welche sehr rasch verwittern und ohne Zersetzung bei 176 bis 180° schmelzen. Dieses Salz ist nach der Formel $(C_7H_4BrO_2)_2Pb + C_2H_6O$ zusammengesetzt.

2,089 Grm. frisch krystallisirtes, gut abgeprefstes Salz verloren im Luftstrom bei 150 bis 160° getrocknet 0,1436 Grm., während die entweichenden Dämpfe, über glühendes CuO geleitet, eine Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs um 0,1165 Grm., des Kaliapparats um 0,1538 Grm. bewirkten (Verhältnifs von H zu C = 1 : 3,3 anstatt 1 : 4).

1,0257 Grm. trockenes Salz lieferten 0,521 $PbSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
C_2H_6O	6,57	7,55
Pb	34,26	34,61.

Silbersalz. — Bildet einen weifsen käsigen, gegen das Licht ziemlich empfindlichen Niederschlag. In kaltem Wasser ist es schwer löslich.

Methyläther, $C_7H_4BrO_2CH_3$. — Wurde aus dem Silbersalz durch Einwirkung von Jodmethyl dargestellt. Farblose, aromatische Flüssigkeit, welche bei 246 bis 247° (Kugel im Dampf) siedet.

Die Analyse ergab zu wenig Kohlenstoff, doch ist die Verbindung ohne alle Frage rein gewesen.

0,5336 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,8486 CO_2 und 0,157 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	44,65	43,36
H	3,25	3,63.

Aethyläther, $C_7H_4BrO_2C_2H_5$. — Durch Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung der Säure dargestellt.

Farblose aromatische Flüssigkeit bei 254 bis 255° siedend.

Auch bei diesem Aether ist die Verbrennung schlecht ausgefallen.

0,2814 Grm. lieferten 0,472 CO_2 und 0,1079 H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	47,16	45,77
H	3,93	4,24.

Nitroorthobrombenzoësäure.

Wie schon oben erwähnt wurde, hat Burghard die o-Brombenzoësäure bereits in eine Nitrosäure übergeführt; er hat diese amidirt und aus der Amidoverbindung dann die entsprechende Dibrombenzoësäure dargestellt, über die drei Säuren bis jetzt aber noch keine näheren Mittheilungen gemacht. Es liegt mir ferne, auf dieses Untersuchungsgebiet überzugreifen und ich habe mich daher begnügt, die Nitrosäure darzustellen und auf die gegenseitige Stellung der darin enthaltenen Gruppen zu untersuchen.

Die Orthobrombenzoësäure kann, wie die Metabrombenzoësäure, bei der Nitrirung vier verschiedene Nitrobrombenzoësäuren liefern :

1, 2, 3; 1, 2, 4; 1, 2, 5; 1, 2, 6; *)

es durfte daher wohl die Bildung von zwei isomeren Säuren, ähnlich wie dieses bei der Metasäure der Fall ist, erwartet werden. Der Versuch hat das Gegentheil ergeben, es ist mir nicht gelungen, aufser der von Burghard dargestellten Nitrosäure, welche, wie meine Versuche ergeben haben, 1, 2, 5 ist, eine zweite Säure abzuscheiden oder nachzuweisen.

Zur Darstellung der Nitrobrombenzoësäure wird die Brombenzoësäure in kalte rauchende Salpetersäure, in welcher sie sich rasch und leicht auflöst, eingetragen, die Lösung noch einige Zeit schwach erwärmt und dann in kaltes Wasser gegossen. Die Nitrosäure scheidet sich sofort in krystallinischen Flocken aus und kann ohne Weiteres durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt werden; die in der wässerigen Lösung bleibende Säure, welche in der Regel mit o-Brombenzoësäure verunreinigt ist, wird an Baryt gebunden und das Barytsalz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser von dem leichter löslichen o-brombenzoësauren Baryt getrennt.

Die *m-Nitro-o-brombenzoësäure* $C_6H_4(NO_2)Br$, COOH krystallisirt aus heifsem Wasser in langen feinen, glänzenden Nadeln, welche einen Stich ins Gelbliche zeigen; sie schmilzt bei 179 bis 180°, erstarrt wieder bei etwa 165° und sublimirt in Nadeln, welche ebenfalls bei 179 bis 180° schmelzen. In kaltem Wasser ist die Säure schwer löslich, in heifsem bedeutend leichter, sehr leicht löst sie sich in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w.

---

*) COOH immer an 1, Br an 2.

0,3565 Grm. mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt lieferten 0,442 CO_2 und 0,0552 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_4Br(NO_2)O_2$	Gefunden
C	34,14	33,81
H	1,62	1,97.

Baryumsalz, $[C_7H_3Br(NO_2)O_2]_2Ba + 5^1/_2 H_2O$. — Krystallisirt aus heifsem Wasser in büschelig gruppirten Nadeln von schwachgelber Farbe; aus Alkohol in concentrisch gruppirten Nadeln oder kleinen Prismen. Es enthält Krystallwasser, welches es beim Liegen an der Luft nur sehr langsam verliert.

3,8844 Grm. Salz verloren bei 170° 0,5192 Wasser.

Berechnet für $5^1/_2$ Mol. H_2O	Gefunden
13,63	13,36.

0,3263 Grm. trockenes Salz gaben 0,1218 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	21,85	21,91.

Silbersalz. — Bildet einen weifsen käsigen, in kaltem Wasser fast unlöslichen Niederschlag, welcher sich am Licht sehr leicht schwärzt.

Aethyläther, $C_7H_3Br(NO_2)COOC_2H_5$. — Wurde aus dem Silbersalz durch Einwirkung von Jodäthyl dargestellt und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Feine weifse bei 65 bis 66° schmelzende Nadeln, leicht in Alkohol und in Aether löslich, in Wasser unlöslich.

Die in die o-Brombenzoësäure eingetretene NO_2gruppe kann, wie schon oben angegeben wurde, sich an die Plätze 3, 4, 5 oder 6 begeben, sie kann mit andern Worten sowohl der Carboxylgruppe als auch dem Bromatom gegenüber die Ortho-, Meta- und Parastellung einnehmen. Um diese Stellung festzustellen, konnten verschiedene Wege eingeschlagen werden. Am einfachsten erschien es, die Nitrobrombenzoësäure durch

Erhitzen mit Ammoniak in eine Nitroamidobenzoësäure überzuführen und diese einerseits durch Elimination der NH_2gruppe in Nitrobenzoësäure zu verwandeln, anderseits durch die Diamidobenzoësäure hindurch zu einem Phenylendiamin überzugehen. Ein anderer Weg wäre gewesen, die betreffende Nitrobromsäure zu amidiren und die Bromamidobenzoësäure durch Entbromen in eine Amidobenzoësäure und durch Erhitzen mit Kalk in Bromanilin überzuführen. Die zuerst erwähnte Methode schien mir die sicherste und einfachste zu sein, ich habe sie befolgt und bin ohne die geringsten Schwierigkeiten schon beim Erhitzen der Nitrobrombenzoësäure mit Ammoniak zu Resultaten gelangt, welche keinen Zweifel über die Stellung der Nitrogruppe gegenüber den beiden schon besetzten Plätzen lassen können.

Erhitzt man die Nitro-o-brombenzoësäure mit concentrirtem wässerigen Ammoniak längere Zeit auf 140 bis 150°, so resultirt eine braungelbe Lösung, welche nach Zusatz von Salzsäure einen krystallinischen gelben Niederschlag ausscheidet. In viel heifsem Wasser ist derselbe löslich; beim Erkalten der Lösung krystallisiren lange flache glänzende gelbe Nadeln einer bromfreien Säure heraus, welche unter Zersetzung bei 270° schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen sich aber unzersetzt sublimiren lassen.

Wird an Stelle von wässerigem Ammoniak alkoholisches angewendet, so resultirt eine Lösung, welche beim Vermischen mit Wasser einen gelben krystallinischen Körper fällen läfst. Dieser Körper gab sich als Paranitranilin zu erkennen; er krystallisirte aus heifsem Wasser in langen gelben Nadeln, welche bei 147 bis 148° schmolzen, sublimirte in schönen gelben Nadeln und gab mit Zinn und Salzäure behandelt das bei 146° schmelzende Phenylendiamin.

Die vom Paranitranilin abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, es schied sich ein gelber

krystallinischer Körper aus, welcher identisch mit der erwähnten bromfreien Säure war. Diese Säure ist nichts anderes als eine Nitroamidobenzoësäure und zwar diejenige, welche von Wattenberg *) aus dem Aethyläther der einen Nitrosalicylsäure (Para) durch Erhitzen mit Ammoniak dargestellt und später von Hübner **) α-o-Amido-m-nitrobenzoësäure genannt wurde, da Kruse ***) den Nachweis lieferte, dafs die Nitrogruppe der Carboxylgruppe gegenüber die Metastellung einnimmt; die isomere, aus der zweiten Nitrosalicylsäure in gleicher Weise dargestellte Nitroamidobenzoësäure (Schmelzpunkt 205°) wird von Hübner als β-o-Amido-m-nitrobenzoësäure bezeichnet, da sie ebenfalls die Nitrogruppe in der Metastellung enthält. Die Nitroamidobenzoësäuren müssen demnach als $\overset{COOH}{1}, \overset{NH_2}{2}, \overset{NO_2}{3}$ resp. $\overset{COOH}{1}, \overset{HN_2}{2}, \overset{NO_2}{5}$ aufgefafst werden, doch lassen die von Hübner mitgetheilten Thatsachen keine Entscheidung zu, ob die α-Säure die erstere Formel, die β-Säure die zweite erhalten mufs oder umgekehrt †).

Das beim Erhitzen der Nitrobrombenzoësäure mit alkoholischem Ammoniak beobachtete Auftreten von Paranitranilin erlaubt eine Entscheidung dieser Frage; die Nitro- und Amidogruppe müssen in der Nitroamidosäure nothwendigerweise in

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 1217.

) Daselbst **10, 1698.

***) Wattenberg giebt den Schmelzpunkt zu 270°, Kruse zu 263° an.

†) Hübner hat diesen Nachweis jetzt geliefert; er hat einerseits die α-Nitrosalicylsäure (228° Schmelzpunkt) durch Eliminiren der CO_2gruppe in 1, 4 Nitrophenol, andererseits die aus jener Nitrosalicylsäure dargestellte Nitroamidobenzoësäure (263° nach Hübner) in 1, 3 Nitrobenzoësäure übergeführt. Hieraus folgt für die Säuren die Stellung 1, 2, 5 (COOH an 1, NO_2 an 5); diese Annalen **195**, 24.

der Parastellung stehen, das heifst, die Säure mufs durch
COOH NH_2 NO_2
1, 2, 5 ausgedrückt werden, und dieselbe Stellung erhalten alle mit dieser Säure correspondirenden Verbindungen (Nitrobrom-, Amidobrom-, Nitrooxysäure u. s. w.), während die zweite von Hübner beschriebene Nitroamidosäure als 1, 2, 3 bezeichnet werden mufs.

Zu ganz denselben Schlufsfolgerungen ist neuerdings Griefs *) gekommen. Aus der Uramidosalylsäure hat er mit Hülfe der Dinitroverbindung eine Nitroamidosäure dargestellt, welche er zum Unterschied von den früher dargestellten vier isomeren Säuren als ε-Nitramidobenzoësäure bezeichnet. Diese ε-Säure, deren Schmelzpunkt Griefs bis 265 bis 270° angiebt, ist identisch mit der oben beschriebenen, zuerst von Wattenberg dargestellten Säure. Griefs hat sie amidirt und dadurch die früher von ihm beschriebene α-Diamidobenzoësäure, welche sich von der m-Uramidobenzoësäure herleitet, erhalten; bei der Destillation liefert dieselbe CO_2 und Paraphenylendiamin, ihre Structur mufs also durch
COOH NH_2 NH_2
1, 2, 5 ausgedrückt werden, woraus denn ohne Weiteres die Structur der ε-Nitramidobenzoësäure und der damit isomeren Säure (Hübner's β-o-Amido-m-nitrobenzoësäure), welche eine ζ-Nitramidobenzoësäure war, folgt.

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 1729. Meine Versuche sind im Sommer 1877 ausgeführt worden.

II. Untersuchungen über Körper der Hydrobenzoïn- und Stilbenreihe;

von *Th. Zincke.*

Zweite Abhandlung.

In meiner ersten Abhandlung *) über Verbindungen aus der *Hydrobenzoïn-* und *Stilbenreihe* habe ich verschiedene in Gemeinschaft mit C. Forst ausgeführte Versuche mitgetheilt, aus denen unzweifelhaft hervorgeht, dafs die beiden aus dem Stilben :



$$C_6H_5CH{=}CH{-}C_6H_5$$

durch Addition von Brom, Erhitzen des Dibromids mit essigsaurem oder benzoësaurem Silber u. s. w. darstellbaren zweiatomigen Alkohole identisch sind mit den aus dem Bittermandelöl C_6H_5CHO durch Addition von Wasserstoff entstehenden Verbindungen, dem Hydro- und Isohydrobenzoïn.

Beide Alkohole wurden durch Herstellung gut ausgebildeter mefsbarer Krystalle, durch Darstellung verschiedener Derivate und durch krystallographische Untersuchung dieser letzteren hinreichend als chemische Individuen charakterisirt; wir konnten aber auf Grund unserer damaligen Versuche keine bestimmte Ansicht über ihre *gleichzeitige Bildung* aus *einheitlichen Körpern*, aus Bittermandelöl und Stilben, äufsern und mufsten demgemäfs auch von der Aufstellung sogenannter rationeller Formeln absehen, also auf eine Erklärung der Isomerie Verzicht leisten.

Auch jetzt bin ich nicht in der Lage, eine solche in endgültiger Weise geben zu können, doch läfst sich aus den angestellten Versuchen mit grofser Wahrscheinlichkeit ableiten, dafs die hier stattfindende Isomerie keine Isomerie im gewöhn-

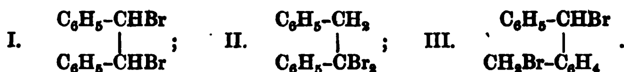
---

*) Diese Annalen **182**, 241.

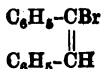
lichen Sinne des Wortes ist, sondern durch besondere Verhältnisse bedingt wird. Die Möglichkeit einer *solchen Isomerie*, sie mag, da der Ausdruck sich einmal eingebürgert hat, als *physikalische* bezeichnet werden, wurde schon früher hervorgehoben, es schien aber durchaus geboten, zunächst eine Erklärung auf anderem Wege zu versuchen, da mit der Annahme der sogenannten physikalischen Isomerie nicht allzu eilig vorgegangen werden darf.

Es ist nun auch keineswegs schwer, für die in Rede stehenden Alkohole Formeln aufzustellen, welche sowohl die Isomerie derselben erklären, als auch die gleichzeitige Bildung dieser Körper aus Stilben und Bittermandelöl verstehen lassen. Diese Formeln, deren Annahme aufserordentlich nahe liegt, können aber, wie sich bald herausstellte, mit dem Verhalten der Alkohole nicht in Einklang gebracht werden.

Dafs aus dem Kohlenwasserstoff C_6H_5-CH=CH-C_6H_5 durch Addition von Brom und Ersetzen des Broms durch OH zwei isomere Alkohole entstehen, läfst sich durch die Annahme erklären, dafs die Addition von Brom nicht in einfacher Weise verläuft, sondern Veranlassung giebt zur Bildung isomerer Dibromide, wie sie durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden :



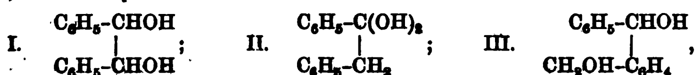
Das Dibromid I entsteht natürlich durch einfache Addition; durch Abspaltung von Bromwasserstoff kann es übergehen in das Monobromid :



oder in die isomere Verbindung :

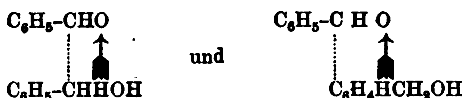


Beide Monobromide können dann im weiteren Verlauf der Reaction wieder Bromwasserstoff addiren und zwar in umgekehrter Weise, wodurch die Dibromide II und III entstehen würden. Diese Annahme hat nichts befremdendes, derartige Reactionen kommen gewifs häufiger vor und sind auch schon in anderen Reihen beobachtet worden. Die aus den Dibromiden darstellbaren Alkohole würden dann den Formeln entsprechen :



wobei allerdings in Formel II zwei OH-Gruppen in Verbindung mit einem Kohlenstoffatom angenommen werden müssen.

Zu eben denselben Formeln gelangt man, wenn man die Bildung der beiden Alkohole aus Bittermandelöl erklären will. Man kann sich zunächst vorstellen, dafs 1 Mol. Bittermandelöl durch Aufnahme von H_2 in 1 Mol. Benzylalkohol C_6H_5-CH_2.OH übergeht und dafs dieses dann mit einem anderen Molecul Bittermandelöl in Reaction tritt, wodurch Alkohol I und III (vgl. oben und F i t t i g, diese Annalen **168**, 67) gebildet werden können :



Die Pfeile deuten die Verschiebung der Wasserstoffatome, resp. die Bildung der OH-Gruppe an, die Punkte die eintretende Bindung der freigewordenen Kohlenstoffaffinitäten.

Man kann aber auch die Annahme machen, dafs nicht das Bittermandelöl als solches in die Reaction eintritt, sondern in der Flüssigkeit als Benzylidenalkohol $C_6H_5\text{-}CH\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ enthalten ist und dafs dieser mit dem gleichzeitig vorhandenen, durch Addition von Wasserstoff entstandenen Benzylalkohol unter Wasserabspaltung reagirt, wodurch die Bildung von

Alkohol I und II veranlafst werden kann, je nachdem an der Wasserabspaltung das OH des hypothetischen Benzylidenalkohols oder das des Benzylalkohols Theil nimmt, wie dieses die folgenden Formeln ausdrücken :



Diese an sich nicht unwahrscheinlichen Hypothesen, welche die Isomerie und die gleichzeitige Bildung der beiden Alkohole genügend erklären, konnten leider auf experimentellem Wege nicht bewiesen werden. Es ist auf keine Weise gelungen, in dem Stilbenbromid, welches die beiden Alkohole liefert, zwei verschiedene Dibromide aufzufinden *), eben so wenig konnte aus Benzylalkohol und Bittermandelöl unter verschiedenen Bedingungen, in wässeriger, alkoholischer oder ätherischer Lösung, bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure, Chlorzink, Schwefelsäure oder Natron, bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur, ein zweiwerthiger Alkohol erhalten werden.

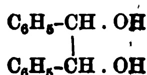
Man braucht indessen wegen dieser negativen Resultate die obigen Erklärungsweisen nicht gleich fallen zu lassen; die im rohen Stilbenbromid enthaltenen Bromide können möglicherweise, was Löslichkeit und Schmelzpunkt anbetrifft, so ähnlich sein, dafs eine Trennung resp. Erkennung unmöglich wird, und die Bildung der Hydrobenzoïne aus Benzaldehyd und Benzylalkohol geht vielleicht unter schwer zu treffenden Bedingungen vor sich. Es ist auch denkbar, dafs bei dieser letzten Reaction, wenn sie überhaupt statt hat, die Molecule des Benzylalkohols in der gedachten Weise nur im Entstehungszustand reactionsfähig sind und dann konnte natürlich

*) Diese Annalen **182**, 293.

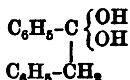
an einen experimentellen Beweis der oben erörterten Ansichten nicht gedacht werden.

Bezüglich des Bromids liefs sich die erwähnte Möglichkeit der Existenz zweier ähnlicher durch Lösungsmittel nicht trennbarer Dibromide experimentell prüfen; es war nur nöthig, die Alkohole in die zugehörigen Bromverbindungen überzuführen, diese genau zu vergleichen und eventuell durch Einwirkung von Silberacetat wieder in die Alkohole zurückzuverwandeln; ein Versuch, auf dessen Wichtigkeit schon in der ersten Abhandlung hingewiesen wurde.

Weitere und unter Umständen sehr wichtige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution der beiden Alkohole resp. der Zulässigkeit der drei vorhin entwickelten Formeln mufste die Oxydation der genannten Verbindungen liefern. Nach den Ergebnissen, welche ich früher bei der Oxydation von Benzoïn : C_6H_5-CO-CH.OH-C_6H_5, Benzil : C_6H_5-CO-CO-C_6H_5 und Benzyltoluol : C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3 mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhalten hatte, liefs sich erwarten, dafs unter denselben Bedingungen ein Alkohol von der Formel :



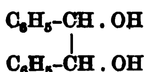
zuerst Bittermandelöl und bei weiterer Oxydation Benzoësäure liefern würde, während ein Alkohol C_6H_5-CH.OH-C_6H_4-CH_2.OH eine Benzoylbenzoësäure C_6H_5-CO-C_6H_4-COOH ergeben mufste. Weniger sicher liefsen sich die Oxydationsproducte der Verbindung :



voraussehen; als Endproduct der Oxydation konnte natürlich auch hier nur Benzoësäure auftreten, als Zwischenproduct durfte durch Uebergang der Gruppe $C\langle^{OH}_{OH}$ in CO Desoxybenzoïn

C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_5 erwartet werden, während die Bildung von Bittermandelöl weniger wahrscheinlich war.

Neben der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure mufste dann noch das Verhalten der Alkohole, speciell des Isohydrobenzoïns gegen Salpetersäure untersucht werden. Das Hydrobenzoïn ist in dieser Beziehung schon genügend erforscht, man weifs, dafs es in glatter Reaction in Benzoïn übergeht, woraus ohne Weiteres die Formel :



für das erstere abgeleitet werden kann, wenn man die Formel des Benzoïns als sicher feststehend ansieht. Die aus dem Isohydrobenzoïn entstehenden Producte sind dagegen noch unbekannt; Ammann und Fittig erhielten nur Harze, während Forst und ich zwei krystallisirende Körper beobachteten, welche wir in unserer Abhandlung *) kurz erwähnt haben.

Oxydation von Hydro- und Isohydrobenzoïn mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Eine Oxydation der beiden Alkohole mufste, wie dieses schon auseinandergesetzt wurde, bis zu einem gewissen Grade Aufklärung über ihre Constitution geben, sie konnte jedenfalls die Frage entscheiden, ob einer der beiden Alkohole oder auch beide als Derivate des Benzyltoluols anzusehen seien, oder ob sie in die Stilbenreihe oder was dasselbe ist in die Dibenzylreihe gehörten. Auch das Vorhandensein der Kohlenstoffgruppe : $\begin{matrix} C_6 \\ C_6 \end{matrix}\!\!>$C-C (Benzilsäuregruppe) in den Alkoholen, deren Vorkommen, wenn auch sehr wenig wahrscheinlich, doch nicht ganz unmöglich war, mufste sich durch eine Oxy-

*) Diese Annalen 182, 281.

dation erkennen lassen; in diesem Falle würde Benzophenon gebildet worden sein.

Ein kleiner Vorversuch zeigte, dafs beide Alkohole sehr leicht von der Oxydationsmischung angegriffen wurden und als erstes Oxydationsproduct anscheinend nur Bittermandelöl lieferten. Der Apparat wurde deshalb so eingerichtet, dafs etwa entstandenes Bittermandelöl sofort der Oxydation entzogen und annähernd quantitativ bestimmt werden konnte. Die Alkohole wurden in einer tubulirten Retorte mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) übergossen, die Retorte mit einem absteigenden Kühler verbunden, der Inhalt zum Sieden erhitzt und nun durch ein Trichterrohr eine verdünnte Lösung von chromsaurem Kali zufliefsen gelassen. Die Oxydation ging sehr rasch von statten und gröfsere Quantitäten von Bittermandelöl destillirten über; der Versuch wurde unterbrochen, als auf neuen Zusatz von chromsaurem Kali keine Oeltröpfchen mehr übergingen und der Inhalt der Retorte den Geruch nach Bittermandelöl verloren hatte. Das Destillat wurde jetzt mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung durch Chlorcalcium entwässert, der Aether abdestillirt und der Rückstand bei 100° im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und dann gewogen.

1 Grm. Hydrobenzoïn lieferte auf diese Weise 0,75 Grm. Rückstand, welcher in allen seinen Eigenschaften durchaus mit Bittermandelöl übereinstimmte und keine Spur von Benzophenon enthielt. 1 Grm. Isohydrobenzoïn gab in derselben Weise behandelt 0,7 Grm. Bittermandelöl.

Im Destillationsrückstand fand sich in beiden Fällen etwas Benzoësäure und eine geringe Menge eines harzigen Körpers, welcher nicht krystallisiren wollte und welcher bei der Oxydation mit dem bekannten Oxydationsgemisch kleine aber mit Sicherheit erkennbare Mengen von *Benzophenon* gab.

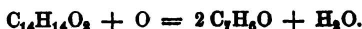
Das Auftreten dieses Körpers schien einen etwaigen Rückschlufs auf die Constitution der Alkohole unsicher zu machen, bei näherer Prüfung stellte sich aber heraus, dafs das Benzophenon resp. der Körper, aus welchem es entstanden, durch eine Nebenreaction, nämlich durch Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure, aus den beiden Alkoholen gebildet worden war. Werden dieselben mit dieser Säure erhitzt, so tritt sehr bald eine milchige Trübung ein, es macht sich ein stechender Geruch bemerkbar und die nach dem Erkalten der Flüssigkeit ausgeschiedenen Oeltröpfchen geben bei der Oxydation Benzophenon.

Dafs verdünnte Schwefelsäure auf Hydro- und Isohydrobenzoïn einwirkt, ist bereits von Limpricht und Schwanert*) beobachtet worden, dieselben erhielten feste und flüssige Körper, welche 1 Mol. H_2O weniger enthielten als die angewandten Alkohole, doch wurden diese Verbindungen nicht näher untersucht. Mir schienen dieselben ein ganz besonderes Interesse zu verdienen und habe ich deshalb Herrn Dr. Breuer zu einer eingehenden Untersuchung veranlafst, deren Ergebnisse in der folgenden Abhandlung mitgetheilt werden sollen.

Die bei der Oxydation der beiden Alkohole erhaltenen Resultate deuten darauf hin, dafs unter günstigen Bedingungen eine glatte Spaltung derselben in 2 Mol. Bittermandelöl erfolgen werde, dafs also bei der Oxydation einfach die beiden Wasserstoffatome, welche 2 Mol. Bittermandelöl in 1 Mol. des zweiwerthigen Alkohols verwandelt haben, wieder fortgenommen und die beiden Molecüle Bittermandelöl regenerirt werden :



$$2\,C_7H_6O + H_2 = C_{14}H_{14}O_2$$



$$C_{14}H_{14}O_2 + O = 2\,C_7H_6O + H_2O.$$

Um diese Voraussetzungen zu prüfen wurde der Versuch in etwas modificirter Weise wiederholt. Die Alkohole wurden

*) Diese Annalen **160**, 192.

in der Retorte mit Wasser übergossen, dieses zum Sieden erhitzt und nun durch den Tubulus eine heifse, mäfsig concentrirte Lösung von Chromsäure zufliefsen gelassen; das Bittermandelöl destillirte sehr rasch über und im Rückstand liefs sich nur etwas Benzoësäure nachweisen. 1 Grm. Hydrobenzoïn lieferte auf diese Weise 0,89 Grm. Bittermandelöl, dieselbe Menge Isohydrobenzoïn 0,874 Grm. Bittermandelöl. Nach diesen Ergebnissen kann, da kleine Verluste unvermeidlich sind, nicht mehr gezweifelt werden, dafs *beide Alkohole sich bei der Oxydation völlig gleich verhalten, beide liefern* in glatter Reaction entsprechend der obigen Gleichung *Bittermandelöl;* damit fallen selbstverständlich alle diejenigen Formeln fort, welche die Alkohole in Beziehungen bringen zum Benzyltoluol $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$ oder zur Benzilsäure :

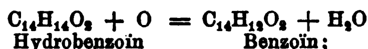


$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C(OH)COOH.$$

Ganz in Uebereinstimmung mit den hier gewonnenen Ergebnissen stehen die bei kräftiger Oxydation von Hydro- und Isohydrobenzoïn gewonnenen Resultate : *beide Alkohole liefern als Oxydationsproduct nur Benzoësäure;* eine Benzoylbenzoësäure oder nachweisbare Mengen von Benzophenon waren nicht aufzufinden.

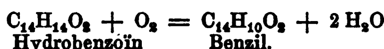
Oxydation von Hydro- und Isohydrobenzoïn mit Salpetersäure.

Das Verhalten von Hydrobenzoïn gegen concentrirte Salpetersäure (1,38 bis 1,4 spec. Gewicht) ist bekannt : bei vorsichtigem Erwärmen werden 2 At. Wasserstoff weggenommen und es entsteht als erstes Oxydationsproduct Benzoïn :



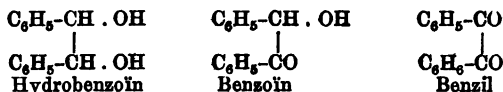
$$\underset{\text{Hydrobenzoïn}}{C_{14}H_{14}O_2} + O = \underset{\text{Benzoïn;}}{C_{14}H_{12}O_2} + H_2O$$

bei andauerndem Behandeln mit der Säure erstreckt sich die Oxydation noch auf zwei weitere Wasserstoffatome und es bildet sich Benzil :



$$\underset{\text{Hydrobenzoïn}}{C_{14}H_{14}O_2} + O_2 = \underset{\text{Benzil.}}{C_{14}H_{10}O_2} + 2\,H_2O$$

Umgekehrt kann sowohl Benzil als auch Benzoïn durch Addition von Wasserstoff in Hydrobenzoïn übergeführt werden; wir haben hier also Beziehungen, wie sie zwischen secundären Alkoholen und Ketonen obwalten und wir können demgemäfs die genannten Körper durch die Formeln :



ausdrücken, wie dieses ja auch schon von verschiedenen Seiten geschehen ist.

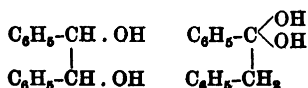
Weniger klar liegen die Verhältnisse bei dem Isohydrobenzoïn; man weifs nur aus den Versuchen von Ammann und Fittig *), dafs diese Verbindung ein ganz abweichendes Verhalten zeigt; sie lieferte den genannten Chemikern harzige, nicht krystallisirende Producte, deren Natur unaufgeklärt blieb. Forst und ich **) haben diese Versuche wiederholt; bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht erhielten wir ebenfalls harzige Producte, welche jedoch durch häufiges Uebergiefsen mit Alkohol und schwaches Erwärmen schliefslich in einen krystallinischen Zustand übergingen und dann aus Alkohol umkrystallisirt schöne, glasglänzende, monokline Krystalle lieferten; der Schmelzpunkt derselben lag bei etwa 98°; bei längerer Einwirkung der Salpetersäure ging die Oxydation weiter, es bildeten sich gelbe Harze, aus denen, wenn auch nur schwierig, durch häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol kleine, gelbliche, bei 78 bis 81° schmelzende Nadeln gewonnen werden konnten.

Beide Oxydationsversuche wurden damals nur beiläufig und mit kleinen Quantitäten ausgeführt, eine nähere Prüfung der Producte unterblieb. Mir schien jetzt, namentlich im Hin-

*) Diese Annalen **168**, 75.

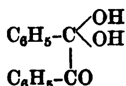
) Daselbst **182, 281.

blick auf das Verhalten der beiden Hydrobenzoïne gegen Chromsäure, eine genaue Untersuchung jener aus Isohydrobenzoïn mit Salpetersäure entstehenden Producte unerläfslich. Die glatte Ueberführung der beiden Alkohole in Bittermandelöl durch Einwirkung des ersteren Oxydationsmittels zeigt, dafs in beiden ein und dieselbe Kohlenstoffkette C_6-C-C-C_6 enthalten ist. Die Isomerie kann daher, wenn sie auf gewöhnliche Weise erklärt werden soll, nur durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden :

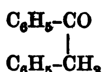


die erste wird man dem Hydrobenzoïn, die zweite dem Isohydrobenzoïn beilegen müssen.

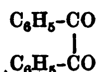
Wie ein Körper von der Formel II sich gegenüber Salpetersäure verhalten wird, läfst sich natürlich nicht voraussehen, es ist möglich, dafs er zuerst in eine Verbindung :



oder in :



übergeht, welche beide bei weiterer Oxydation :

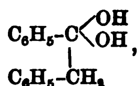


also Benzil liefern können.

Lassen sich dagegen die Beziehungen des Isohydrobenzoïns zum Hydrobenzoïn nicht durch Formeln ausdrücken, ist die hier stattfindende Isomerie eine s. g. physikalische, so durfte erwartet werden, dafs das Isohydrobenzoïn bei der Oxydation genau wie das Hydrobenzoïn zwei Körper liefern werde, welche mit dem Benzoïn und Benzil *identisch* oder *physikalisch isomer* sein mufsten.

Nach den oben erwähnten vorläufigen Versuchen schien mir das letztere am wahrscheinlichsten, ich hielt den Körper vom Schmelzpunkt 98° für ein zweites, von dem bekannten nur in den physikalischen Eigenschaften abweichendes Benzoïn und den bei 78 bis 81° schmelzenden Körper für ein entsprechendes Benzil. Eine Wiederholung der Oxydationsversuche mit gröfseren Mengen von Isohydrobenzoïn hat merkwürdigerweise nicht dieselben Resultate ergeben, wie die kleinen Vorversuche: die beiden oben beschriebenen Verbindungen konnten, so oft es auch versucht wurde, nicht wieder erhalten werden, stets bildete sich *gewöhnliches Benzoïn und Benzil*, je nach der Stärke der Einwirkung das eine oder das andere in überwiegender Menge, und nur insofern fand ein Unterschied gegenüber dem Hydrobenzoïn statt, als die Oxydationsproducte immer harzartig ausfielen und diesen physikalisch verschiedenen Zustand oft hartnäckig festhielten *).

Für die Auffassung des Isohydrobenzoïns sind diese Resultate natürlich von grofser Wichtigkeit, sie können kaum einen Zweifel darüber lassen, dafs das Isohydrobenzoïn durch dieselbe Formel ausgedrückt werden mufs, wie das Hydrobenzoïn, dafs es nur eine besondere Form dieses letzteren ist. Die Formel:



welche mit dem gleichen Verhalten der beiden Alkohole gegen verdünnte Chromsäure, gegen Bromphosphor und Chlorphosphor (vergleiche die folgenden Abschnitte) allenfalls noch in Einklang gebracht werden kann, mufs jetzt aufgegeben werden, da ein so constituirter Körper bei der Oxydation mit Salpetersäure kein Benzoïn liefern kann, vorausgesetzt, dafs dem

*) Zu diesen Oxydationsversuchen wurde sowohl aus Stilben als auch aus Bittermandelöl dargestelltes Isohydrobenzoïn benutzt.

letzteren thatsächlich die allgemein angenommene Formel zukommt.

Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Hydro- und Isohydrobenzoïn.

Diese Reaction wurde einem genauern Studium unterzogen, um die Frage zu entscheiden, ob den beiden isomeren Alkoholen wohl zwei isomere Dibromide entsprechen oder ob dieselben bei der Ersetzung der OH-Gruppe durch Br identische Dibromide liefern.

Sowohl Hydro- als auch Isohydrobenzoïn lassen sich durch Phosphorpentabromid leicht in Bibromide überführen; die Einwirkung tritt bei gelindem Erwärmen ein, verläuft aber beim Isohydrobenzoïn bedeutend energischer und unter Bildung dunkler harziger Producte. Zur Reinigung werden die entstandenen Bibromide einfach mit Alkohol übergossen, abfiltrirt und zuerst mit Alkohol, dann mit Aether ausgewaschen.

Die so dargestellten Verbindungen zeigten im Aeufsern nicht die geringsten Verschiedenheiten; das Hydrobromid schmolz bei 233°, das Isohydrobromid bei 232°, durch Umkrystallisiren aus heifsem Xylol wurden aus beiden feine flache Nadeln erhalten, welche bei 237° schmolzen.

Beide Bromide wurden nun auf ihr Verhalten gegen benzoësaures Silber und gegen essigsaures Silber geprüft; bei Anwendung des ersteren Reagens liefs man die Einwirkung in Xylollösung, bei dem zweiten in Essigsäurelösung vor sich gehen *).

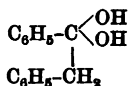
Sowohl das Hydrobromid als auch das Isohydrobromid lieferten mit benzoësaurem Silber reichliche Mengen des sehr charakteristischen *Hydrobenzoats* neben dem entsprechenden Derivat des Isohydrobenzoïns. Ersteres konnte in Folge seiner Schwerlöslichkeit leicht rein dargestellt werden, letzteres,

*) Im Allgemeinen wurde verfahren wie es diese Annalen **182**, 261 und ff. angegeben worden ist.

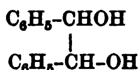
welches nach dem Auskrystallisiren des Hydroderivates in den alkoholischen Flüssigkeiten blieb und schwierig rein zu erhalten ist, wurde direct verseift und das Isohydrobenzoïn als solches dargestellt.

Ganz ähnliche Resultate wurden mit dem essigsauren Silber erhalten, auch hier entstanden aus Hydro- und aus Isohydrobromid gleichzeitig Aetherarten der beiden isomeren Alkohole. Dieselben wurden durch fractionirtes Fällen der essigsauren Lösung mit Wasser annähernd getrennt und dann verseift. Aus jedem Bromid wurden so Hydro- und Isohydrobenzoïn erhalten, letzteres aber in vorwiegender Menge *).

Der Versuch hat demnach ergeben, dafs bei der Einwirkung von Phosphorbromid die beiden isomeren Alkohole Bibromide liefern, welche ein gleiches physikalisches und chemisches Verhalten zeigen, beide schmelzen bei derselben Temperatur, verhalten sich gegen Lösungsmittel gleich und geben mit benzoësaurem und essigsaurem Silber *Aether des Hydro-* und *Isohydrobenzoïns*, ganz in derselben Weise wie es das gewöhnliche Stilbenbromid thut. Hieraus darf gewifs gefolgert werden, dafs die Isomerie der beiden Alkohole keine gewöhnliche, durch Gruppirung der Atome bedingte ist, sondern durch besondere Verhältnisse hervorgerufen wird, eine Folgerung, welche mit dem Ergebnifs der Oxydationsversuche ganz in Uebereinstimmung steht. Nur wenn man die Möglichkeit zugiebt, dafs sowohl aus :



als auch aus :



Gemenge von :

*) Bei Anwendung von benzoësaurem Silber scheint dagegen mehr Hydrobenzoïn zu entstehen, ein Umstand, der noch weiter verfolgt werden soll. (Vgl. auch die Versuche mit den Chloriden.)



sich bilden können, wird dieser Schlufs hinfällig, da dann natürlich bei der Rückverwandlung Gemische der Alkohole entstehen müssen.

Diese Möglichkeit kann nicht direct in Abrede gestellt werden und so habe ich trotz des schwer zu beschaffenden Materials noch die Einwirkung der Phosphorchloride auf die Alkohole untersucht; hier war den Versuchen von Ammann zu Folge die Bildung gut krystallisirender Derivate zu erwarten, welche, wenn nöthig, durch krystallographische Untersuchungen sicher als chemische Individuum charakterisirt werden konnten.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hydro- und Isohydrobenzoïn.

Die Untersuchung der aus den beiden Alkoholen darstellbaren Dibromide hat, wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, ein sehr brauchbares Material zur Beurtheilung der stattfindenden Isomerieverhältnisse geliefert. Noch wichtiger und interessanter sind die beim Studium der entsprechenden Chloride erhaltenen Resultate, aus denen man mit Nothwendigkeit für beide Alkohole auf dieselbe Formel schliefsen mufs.

Das *Hydrobenzoïn* liefert mit Phosphorpentachlorid behandelt *zwei isomere*, in sehr nahen Beziehungen stehende *Dichloride* $C_{14}H_{12}Cl_2$ von ganz gleichen chemischen Eigenschaften (Schmelzpunkt 192° und 93 bis 94°), das *Isohydrobenzoïn* nur *ein Dichlorid,* aber dieses ist in jeder Beziehung identisch mit demjenigen Dichlorid, welches aus Hydrobenzoïn in vorwiegender Menge entsteht (Schmelzpunkt 192°).

Zur Darstellung dieser Chloride arbeitet man zweckmäfsig mit überschüssigem Phosphorpentachlorid (auf 4 Grm. Alkohol 10 Grm. Chlorid) und trägt die Alkohole in kleinen Quantitäten nach und nach ein; die Reaction beginnt sofort und

wird durch möglichst gelindes Erwärmen im Wasserbade zu Ende geführt.

Beim Hydrobenzoïn verläuft die Einwirkung sehr ruhig, Schwärzung oder Verkohlung findet nicht statt und die in gelinder Wärme flüssige Masse erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, welcher von Phosphoroxychlorid durchtränkt ist. Man fügt jetzt kleine Mengen von Eis hinzu, um überschüssiges Phosphorchlorid und Oxychlorid zu zersetzen, übersättigt dann mit kohlensaurem Natron und filtrirt die ausgeschiedenen Chloride ab.

Zur weiteren Reinigung und Trennung eignet sich am besten Alkohol, in welchem das hoch schmelzende Chlorid schwer, das niedrig schmelzende leicht löslich ist. Die aus der heifsen alkoholischen Lösung beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle sind fast reines Chlorid von 191 bis 192° Schmelzpunkt (α); beim langsamen Verdunsten scheiden sich neue Mengen aus und schliefslich bleibt eine ölige oder harzige Masse, welche das bei 93 bis 94° schmelzende Chlorid (β) enthält. Die Krystallisation dieses letzteren läfst bisweilen lange auf sich warten, man kann sie durch öfteres Lösen der Masse in Alkohol oder Aether, starkes Durchrühren u. s. w. beschleunigen, es gelingt aber nicht sämmtliches Oel in den krystallinischen Zustand überzuführen, ein Theil bleibt stets flüssig. Durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Ligroïn werden die ausgeschiedenen Krystalle gereinigt.

Aus 10 Grm. Hydrobenzoïn wurden auf diese Weise 5 Grm. α-Chlorid (191 bis 192°) und 2 bis 2,5 Grm. β-Chlorid (93 bis 94°) erhalten.

Auf das Isohydrobenzoïn reagirt Phosphorpentachlorid bei Weitem heftiger; es ist trotz gröfster Vorsicht niemals gelungen, Schwärzung und Bildung brauner zäher Harze zu vermeiden. Die letzteren erschweren die weitere Behandlung des mit Eis und Sodalösung behandelten Productes sehr; man

reinigt am besten durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Toluol, worin die chlorhaltigen Harze leicht löslich sind.

Aus 8 Grm. Isohydrobenzoïn wurden 2,5 bis 3 Grm. α-Chlorid (Schmelzpunkt 192 bis 193°) und 3,5 bis 4 Grm. braune harzige Producte erhalten. Diese letzteren schliefsen wahrscheinlich noch Chlorid ein, da sie mit Silberacetat und Eisessig behandelt reichliche Mengen Isohydrobenzoïnacetat liefern; es ist aber nicht gelungen, ein zweites Chlorid aus denselben abzuscheiden, weder durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln noch durch längeres Stehenlassen konnten krystallisirte Producte gewonnen werden. Das Isohydrobenzoïn lieferte demnach mit Phosphorchlorid nur ein gut charakterisirtes Chlorid.

α-Hydrobenzoïnchlorid, $C_{14}H_{12}Cl_2$. — Dieses Chlorid ist bereits von Ammann und Fittig*) beschrieben worden, deren Angaben ich im Allgemeinen bestätigen kann. Aus heifsem Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, krystallisirt es in feinen langen Nadeln, aus heifsem Toluol, in welchem es leicht löslich, in dicken prismatischen Krystallen. In Aether und in Chloroform löst sich das Chlorid ebenfalls und kann aus diesen Lösungsmitteln in gut ausgebildeten mefsbaren Krystallen erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 192 bis 193°, doch wurden auch häufig Krystalle, namentlich aus Alkohol oder Chloroform erhalten, deren Schmelzpunkt 191 bis 192° betrug; Fittig und Ammann fanden 188°. Vorsichtig zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt läfst sich das Chlorid unzersetzt sublimiren und giebt ein aus langen glänzenden Blättchen bestehendes Sublimat, welches bei 192 bis 193° schmilzt.

Die Analyse eines aus Alkohol umkrystallisirten Präparates ergab :

---

*) Diese Annalen **168**, 67.

0,2418 Grm. (nach Carius) lieferten 0,2755 AgCl = 0,06828 Cl.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}Cl_2$	Gefunden
Cl	28,28	28,27.

Höchst eigenthümliche Veränderungen erleidet das Chlorid, wenn es über 200° erhitzt wird, der Schmelzpunkt wird hierdurch herabgedrückt und kann schliefslich bis auf etwa 160° aber nicht tiefer erniedrigt werden. In der Regel ist ein mehrmaliges Erhitzen über 200° nöthig, um diesen Punkt zu erreichen, doch verhielten sich verschiedene Präparate in dieser Beziehung nicht ganz gleich, einmal genügte sogar ein einmaliges Erhitzen bis zum Schmelzen, um den niedrigen Schmelzpunkt eintreten zu lassen. Es kommen hier noch Nebenumstände in Betracht; zunächst ist es nicht gleichgültig, ob die erhitzte Probe rasch oder langsam erkaltet, dann scheint auch das Lösungsmittel, aus welchem sich die Krystalle abgeschieden haben, nicht ohne Einflufs zu sein, die aus Toluol krystallisirten Proben waren widerstandsfähiger als die aus Alkohol oder Chloroform erhaltenen.

Dieses eigenthümliche Verhalten hat eine Reihe von Versuchen veranlafst, deren Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Die Ziffern bezeichnen die Reihenfolge der Schmelzpunktbestimmungen; wo keine besondere Temperaturangabe gemacht ist, wurde nur bis zum Schmelzen erhitzt, in allen Fällen aber das vollständige Erstarren der Probe abgewartet, ehe eine neue Schmelzpunktbestimmung gemacht wurde. Gleichzeitig auftretende andere Erscheinungen, wie Entwickelung von Gasblasen oder Gelbfärbung sind mit aufgeführt worden.

I. Aus heifsem Alkohol umkrystallisirt, die Proben *rasch* erkalten gelassen	II. Dieselben Krystalle wie I, aber *langsam* erkalten gelassen	III. Aus Toluol umkrystallisirt, die Proben *rasch* erkalten gelassen	IV. Die Krystalle von III, *langsam* erkalten gelassen	V. Aus Alkohol umkrystallisirt und sublimirt	VI. Aus Toluol umkrystallisirt und sublimirt
				beide Proben gleichzeitig behandelt	
1. 192 bis 193°	1. 192 bis 193°	1. 192 bis 193°	1. 192 bis 193°	1. 192 bis 193°	1. 191 bis 192°
2. 192 bis 193°	2. 160 bis 165° auf 200° erhitzt	2. 192 bis 193°	2. 192 bis 193° auf 200° erhitzt	2. 192 bis 193°	2. 191 bis 192°
3. 192 bis 193° auf 250° erhitzt, Gasbläschen	3. 160 bis 165° auf 210° erhitzt, Gasbläschen und gelblich	3. 192 bis 193° auf 250° erhitzt, Gasbläschen	3. 192 bis 193° auf 210° erhitzt	3. 192 bis 193°	3. 191 bis 192°
4. 156 bis 160° nochmals auf 250° erhitzt	4. 165° auf 250° erhitzt, Gasbläschen	4. 160 bis 165° auf 250° erhitzt, Gasbläschen	4. 178 bis 180° auf 225° erhitzt, Gasbläschen	4. 192 bis 193°	4. 191 bis 192°
5. 156 bis 160° nochmals auf 250° erhitzt	5. 163 bis 165°	5. 160 bis 165° auf 250° erhitzt, Gasbläschen	5. 165 bis 170° auf 250° erhitzt, verschwunden	5. 191 bis 192°	5. 191 bis 192°
6. 156 bis 160°		6. 160 bis 165°		6. 191 bis 192° auf 220° erhitzt, Bläschen	6. 191 bis 192° auf 220° erhitzt, kein Gasbläschen
				7. 175 bis 180° auf 230 bis 240° erhitzt, Gasbläschen, die Probe gelblich	7. 185 bis 190° auf 230 bis 240° erhitzt, gelblich, ohne Gasbläschen
				8. 160 bis 165° auf 250° erhitzt, Gasbläschen	8. 172 bis 175° auf 250° erhitzt, Gasbläschen
				9. 160 bis 165°	9. 160 bis 165°

β-Hydrobenzoïnchlorid, $C_{14}H_{12}Cl_2$. — Dieses Chlorid unterscheidet sich in seinen physikalischen Eigenschaften wesentlich von der isomeren α-Verbindung, stimmt aber mit dieser in dem chemischen Verhalten, so weit es sich bis jetzt beurtheilen läfst, vollständig überein. In den meisten Lösungsmitteln ist es leicht löslich, am wenigsten leicht in Ligroïn, aus dem es sehr gut umkrystallisirt werden kann. Bei raschem Erkalten einer heifsen alkoholischen Lösung oder einer Ligroïnlösung scheidet es sich in vier- oder sechsseitigen dicken Blättern und Tafeln aus, deren Ränder meistens gekerbt sind. Bei langsamem Verdunsten einer Lösung in Ligroïn werden grofse mefsbare Krystalle erhalten. Das β-Chlorid besitzt einen eigenthümlichen, angenehm aromatischen Geruch; es schmilzt bei 93 bis 94° und sublimirt ohne Zersetzung, ein öliges allmälig krystallinisch erstarrendes Sublimat gebend.

Die Analyse ergab :

0,2758 Grm. (nach Carius) lieferten 0,3135 AgCl = 0,07755 Cl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	28,28	28,12.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erleidet das β-Chlorid ebenfalls eine Veränderung, der Schmelzpunkt erniedrigt sich aber nicht, sondern steigt, bis er wie beim α-Chlorid bei 160 bis 165° constant bleibt.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate einiger Versuche über das Verhalten des β-Chlorids beim Schmelzen :

	1.	2.	3.	4.	5.
I.	92 bis 93°	92,5 bis 93°	93 bis 94°	auf 100° erh. 93 bis 94°	auf 120° erh. 93 bis 94°
	6.	7.	8.	9.	10.
	auf 140° erh. 93 bis 94°	auf 160° erh. 93 bis 94°	auf 190° erh. 130 bis 145°	auf 200° erh. 160 bis 165°	auf 220° erh. 160 bis 165°
	1.	2.	3.	4.	5.
II.	93 bis 94°	93 bis 94°	auf 150° erh. 93 bis 94°	auf 180° erh. 125 bis 140°	auf 200° erh. 160 bis 165°
			6.		
			auf 230° erh. 160 bis 165°.		

Das eigenthümliche Verhalten des α- und β-Chlorids beim Erhitzen scheint auf die Existenz eines dritten Chlorids (Schmelzpunkt etwa 160°) hinzudeuten, in welches bei genügend hoher Temperatur sowohl α- als auch β-Chlorid übergehen. Die Verbindung $C_{14}H_{12}Cl_2$ würde dann in drei Modificationen auftreten können, von denen zwei (α und β) sich gewissermafsen im labilen Gleichgewichtszustande befinden würden, die dritte um etwa 160° schmelzende dagegen im stabilen. Die Untersuchung der Anhydride des Hydro- und Isohydrobenzoïns (vgl. die folgende Abhandlung) hat nun merkwürdigerweise ein solches drittes Chlorid von 152 bis 154° Schmelzpunkt kennen gelehrt und in eben dieses Chlorid glaubte ich das α- und β-Chlorid durch Erhitzen verwandelt. Es ist mir aber zur Zeit noch nicht gelungen, aus den bei 160 bis 165° schmelzenden Massen einen Körper von 152 bis 154° Schmelzpunkt zu isoliren; hoch erhitztes α-Chlorid lieferte beim Umkrystallisiren zunächst wieder α-Chlorid und in der Mutterlauge schien nur β-Chlorid enthalten zu sein. Auf 200° erhitztes β-Chlorid gab eine reichliche Menge von α-Chlorid und die Mutterlauge enthielt wieder unveränderte Substanz.

Danach will es fast scheinen, als ob beim Erhitzen die Chloride einfach in einander übergehen und sich schliefslich ein Gemisch von beiden bildet, welches durch weiteres Erhitzen nicht verändert wird und einen leidlich constanten Schmelzpunkt annimmt.

Die angestellten Versuche dürfen aber nicht als beweisend angesehen werden, eine weitere Untersuchung ist nöthig ehe entschieden werden kann, ob sich beim Erhitzen von α- und β-Chlorid ein drittes Chlorid bildet oder nicht *).

---

*) Beide Chloride verdienen überhaupt nach verschiedenen Richtungen hin untersucht zu werden. Das dazu nöthige Material läfst sich aber auf dem obigen Wege kaum gewinnen, wohl aber ohne allzu

Isohydrobenzoïnchlorid, $C_{14}H_{12}Cl_2$. — Das aus dem Isohydrobenzoin dargestellte Chlorid ist sowohl in physikalischer als auch in chemischer Eigenschaft durchaus identisch mit dem α-Hydrobenzoïnchlorid. Es krystallisirt aus Chloroform oder Aether genau in denselben Formen, zeigt gleiche Löslichkeitsverhältnisse, sublimirt ebenfalls in langen glänzenden Blättchen, schmilzt bei 192 bis 193° und erniedrigt durch wiederholtes Erhitzen seinen Schmelzpunkt auf 160 bis 165°.

	1.	2.	3.	4.	5.
I. Aus Alkohol umkrystallisirt	192 bis 193°	192 bis 193°	192 bis 193°	auf 210° erh. 180 bis 183°	auf 230° erh. 160 bis 165°.
II. Dasselbe sublimirt	191 bis 192°	188 bis 189°	185 bis 186°	auf 210° erh. 185 bis 186°	auf 230° erh. 165 bis 168°.

Eine Chlorbestimmung nach Carius ergab :

0,2695 Grm. lieferten 0,3061 AgCl = 0,0757 Cl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	28,28	28,09.

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Hydro- und Isohydrobenzoïn.

Das Phosphortrichlorid, obgleich im Ganzen wenig geeignet zur Darstellung von Chloriden aus Alkoholen wurde hier an-

grofse Schwierigkeiten direct aus Stilben. Durch Addition von Chlor entstehen aus letzterem zwei Dichloride, durchaus identisch mit dem hier beschriebenen α- und β-Chlorid. Mit diesen aus Stilben dargestellten Chloriden will ich weitere Versuche anstellen und habe auch bereits eine krystallographische Untersuchung durch Herrn Dr. Bodewig und bezüglich der Umwandlung beim Erhitzen eine mikroskopische durch Herrn Dr. Lehmann veranlafst. (Vgl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1002.)

gewendet, weil es möglicherweise ruhiger einwirkte wie PCl_5 und dann Aussicht vorhanden gewesen wäre, auch aus dem Isohydrobenzoïn das β-Chlorid zu gewinnen.

Die Reaction ist in der That eine ruhige und kann schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Ende geführt werden, sie läfst aber aus beiden Alkoholen nur ein einziges Chlorid und zwar das bei 192 bis 193° schmelzende entstehen.

Die Alkohole wurden dem Phosphortrichlorid zugefügt, sehr bald trat unter Chlorwasserstoffentwickelung Lösung ein, das überschüssige Trichlorid wurde jetzt im Vacuum abgedunstet und der weifse krystallinische Rückstand mit kalter Sodalösung behandelt, wodurch er eine zähe schmierige Beschaffenheit annahm. Durch Lösen in Aether oder heifsem Alkohol und Stehenlassen der Lösungen liefsen sich aber sehr bald Krystalle erhalten, während in den Lösungen dicke ölige Substanzen gelöst blieben. Durch Verdunsten des Lösungsmittels, monatelanges Stehen des Rückstandes unter häufigem Uebergiefsen mit etwas Aether, konnten aus diesen öligen Substanzen noch geringe Mengen von Krystallen abgeschieden werden, die Hauptmenge blieb indessen ölig und dürfte wohl der Hauptsache nach aus phosphorhaltigen Producten (Phosphorigsäure-Aether ?) bestanden haben.

Die Ausbeute an krystallisirtem Chlorid ist in Folge dessen nur gering und die Operation daher keineswegs zur Darstellung gröfserer Mengen zu empfehlen.

Die aus den Reactionsproducten von Hydro- und Isohydrobenzoïn abgeschiedenen Krystalle einigemal aus heifsem Alkohol umkrystallisirt, schmolzen genau bei derselben Temperatur, bei 192 bis 193°, sie erwiesen sich ferner in Bezug auf Löslichkeit, Krystallform und Verhalten beim Erhitzen als gleich, beide schmolzen nach gehöriger Erhitzung bei 160 bis 165°, nur trat dieses beim Hydrochlorid leichter ein wie beim Isochlorid.

Bei Anwendung gröfserer Quantitäten der Alkohole und genügend langem Stehen der öligen Producte wird es vielleicht gelingen, das β-Chlorid zu isoliren.

Ueberführung der Chloride in Alkohole.

Das Verhalten der beiden Alkohole gegen die Chloride des Phosphors führt direct zu der Annahme, dafs beide Alkohole chemisch identisch sind. Diese Annahme wird durch die Rückverwandlung der Chloride in die Alkohole bestätigt.

Es wurde hierzu essigsaures Silber in Eisessiglösung angewandt, die erhaltenen Aether verseift und die freien Alkohole durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser getrennt. Diese Methode ist einfach und sicher, sie läfst sich selbst bei sehr kleinen Quantitäten anwenden, da die beiden Alkohole mit Leichtigkeit unter dem Mikroskop an ihren Krystallformen erkannt werden können.

Sämmtliche Chloride sind auf diese Weise untersucht worden und es hat sich dabei das Folgende ergeben :

1) *α-Hydrobenzoïnchlorid* (192 bis 193°) liefert, wenn man die Einwirkung des Acetats bei der Siedetemperatur der Essigsäure vor sich gehen läfst, *fast ausschliefslich Isohydrobenzoïn* (60 pC. der berechneten Menge) neben *kleinen* in den letzten Laugen deutlich erkennbaren *Mengen von Hydrobenzoïn;* ölige Producte entstehen fast gar nicht. Ungünstiger sind die Resultate, wenn man in hoher Temperatur einwirken läfst; bei 150 bis 160° entstehen schon beträchtliche Mengen von Oel, bei noch höherer Temperatur fehlen die Alkohole in den verseiften Producten fast gänzlich.

2) *β-Hydrobenzoïnchlorid* (93 bis 94°) verhält sich ganz ähnlich. Aus 1 Grm. wurde, als die Einwirkung bei 140 bis 150° vorgenommen wurde, 0,5 Grm. Isohydrobenzoïn neben kleinen, unter dem Mikroskop erkennbaren Mengen von Hy-

drobenzoïn erhalten, gleichzeitig waren ölige Producte entstanden.

3) *Isohydrobenzoïnchlorid* (192 bis 193°) gab fast genau dasselbe Resultat. Aus 2 Grm. wurden bei 150 bis 160° 0,8 Isohydrobenzoïn erhalten, in den Mutterlaugen blieb Hydrobenzoïn. Günstiger war die Ausbeute (gegen 50 pC. der berechneten) als weniger hoch erhitzt wurde.

4) *Hydro- und Isohydrobenzoïnchlorid* (Schmelzpunkt 191 bis 192°) aus den Alkoholen mit PCl_3 erhalten, zeigten, wie dieses auch nicht anders erwartet werden konnte, genau dasselbe Verhalten wie die mit Hülfe von PCl_5 dargestellten Verbindungen, sie lieferten fast ausschliefslich Isohydrobenzoïn.

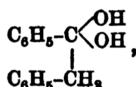
Bei der Untersuchung der Dibromide glaubte ich die wichtige Beobachtung gemacht zu haben, dafs die Mengenverhältnisse der sich bildenden Alkohole ganz andere sind, wenn man an Stelle von Silberacetat Silberbenzoat anwendet. Die noch zu Gebote stehenden kleinen Mengen der Chloride wurden deshalb mit Silberbenzoat und Xylol längere Zeit gekocht und dabei in der That sowohl aus dem α- als auch aus dem β-Chlorid beträchtliche Mengen des Hydrodibenzoats erhalten, während Isohydrobenzoïn in geringer Quantität entstanden war *).

Als Resultat der letzteren Versuche hat sich demnach ergeben, dafs Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn mit den Chlo-

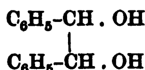
*) Da die Versuche nur mit kleinen Mengen von Substanz ausgeführt werden konnten, so habe ich sie mit den aus Stilben dargestellten α- und β-Chloriden, welche identisch mit den beiden Hydrobenzoïnchloriden sind, wiederholt. Aus 5 Grm. Dichlorid von 192° Schmelzpunkt wurde 3,5 Grm. Hydrodibenzoat erhalten; 1 Grm. Dichlorid war unzersetzt geblieben und gleichzeitig viel Harz, etwas Stilben und sehr geringe Spuren von Isohydrobenzoïn entstanden. Aus 5 Grm. des β-Chlorids (93 bis 94°) wurden erhalten: 1,5 Grm. Hydrodibenzoat, 1,5 bis 2 Grm. unverändertes Chlorid, Stilben, viel Harz (1,2 Grm.) und wiederum wenig Isohydrobenzoïn.

riden des Phosphors bei 192° schmelzende Chloride $C_{14}H_{12}Cl_2$ liefern, welche sich mit Bestimmtheit als chemische Individuen zu erkennen geben und welche in jeder Beziehung als vollkommen identisch angesehen werden müssen; bei dem Hydrobenzoïn findet aufserdem noch der merkwürdige Umstand statt, dafs gleichzeitig noch ein zweites Chlorid $C_{14}H_{12}Cl_2$ entsteht, welches mit dem vorher erwähnten in chemischer Hinsicht völlig übereinstimmt und als eine besondere Form desselben angesehen werden mufs. Mit Silberacetat und Eisessig liefert dann das aus Hydro- und aus Isohydrobenzoïn erhaltene Chlorid fast nur Isohydrobenzoïn, mit Silberbenzoat dagegen viel Hydrobenzoïn neben wenig Isohydrobenzoïn.

Diese Beobachtungen können unmöglich durch Umlagerungen oder Atomverschiebungen innerhalb des Moleculs erklärt werden, man würde ja sonst überhaupt nicht mehr von einfachen Reactionen reden können. Die für den einen der beiden Alkohole angenommene Formel :



welche mir lange Zeit als höchst wahrscheinlich erschien, mufs fallen gelassen werden und wir müssen beiden Alkoholen dieselbe Formel :



zuerkennen.

Die verschiedenen mit den beiden Alkoholen gleichzeitig und unter möglichst gleichen Bedingungen angestellten Versuche führen somit übereinstimmend zu dem Resultat, dafs *in den Alkoholen chemisch identische Molecule angenommen werden müssen und dafs die Isomerie derselben sich nicht durch eine verschiedene Gruppirung der Atome erklären läfst.* Auch die in der folgenden Abhandlung mitgetheilte

Untersuchung führt zu demselben Ergebnifs. Als bemerkenswerth mufs unter diesen Umständen hervorgehoben werden, dafs bei einzelnen Reactionen, z. B. bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure, sich Hydro- und Isohydrobenzoïn nicht völlig gleich verhalten, sondern Verschiedenheiten zeigen.

Dafs verschiedene Gründe zur Erklärung der vorhandenen Isomerie herbeigezogen werden können, ist selbstverständlich; die meiner Ansicht nach in Betracht kommenden will ich in einer folgenden Abhandlung einer kurzen Erörterung unterziehen.

Marburg, im Januar 1879.

III. Untersuchungen über Körper der Hydrobenzoïn- und Stilbenreihe.

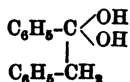
Dritte Abhandlung.

Ueber die aus Hydro- und Isohydrobenzoïn durch verdünnte Schwefelsäure entstehenden Körper;

von *Aug. Breuer* und *Th. Zincke.*

Einleitung. Pinakone.

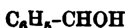
Die Ergebnisse der in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Versuche mufsten es als wünschenswerth erscheinen lassen, das Hydro- und Isohydrobenzoïn auch nach anderen Richtungen hin einem vergleichenden Studium zu unterwerfen und noch andere Körper als die bisher benutzten darauf einwirken zu lassen, wobei immerhin der schon oft besprochenen Formel :

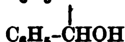


Rechnung getragen werden konnte, wenn auch die früheren Versuche diese Formel nicht mehr zulässig erscheinen lassen.

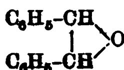
Von den in Betracht kommenden Reagentien schienen uns wasserentziehende Mittel, verdünnte Schwefelsäure, concentrirte Salzsäure, Chlorzink, am meisten Aussicht auf Erfolg zu bieten. Dafs verdünnte Schwefelsäure sehr leicht auf die beiden Alkohole einwirkt, gab sich schon bei der Oxydation derselben mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu erkennen; dieselbe Beobachtung haben auch Limpricht und Schwanert *) gemacht; sie haben constatirt, dafs thatsächlich Wasseraustritt unter Bildung verschiedener Körper $C_{14}H_{12}O$ erfolgt, doch wurden die entstehenden Verbindungen von ihnen nicht weiter untersucht.

Verläuft dieser Wasseraustritt in einfacher Weise, so wird man aus einem Alkohol :

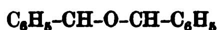


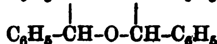


entweder ein inneres Anhydrid :



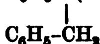
oder einen wirklichen Aether :



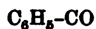


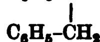
erhalten, möglicherweise können sich sogar beide gleichzeitig bilden, während ein Alkohol :





durch Wasserentziehung kaum einen anderen Körper wie



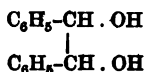


---

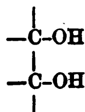
*) Diese Annalen **160**, 192.

also Desoxybenzoïn liefern kann, so dafs also auch diese Reaction einen Anhalt geben konnte, ob die letztere Formel für einen der beiden Alkohole zulässig sei.

Viel wahrscheinlicher ist es aber, dafs der Wasseraustritt bei einem Körper von der Formel :



nicht in einfacher Weise erfolgt, sondern analog den Pinakolinbildungen aus den Pinakonen verläuft, d. h. unter gleichzeitiger Umlagerung resp. Wanderung der Gruppen oder einzelner Atome. Die Hydrobenzoïne stehen in der That mit den Pinakonen in nahen genetischen Beziehungen; während letztere sich aus 2 Mol. eines Ketons durch Addition von 2 At. Wasserstoff bilden, entstehen die Hydrobenzoïne in derselben Weise aus 2 Mol. Aldehyd. Das eine Hydrobenzoïn und bei physikalischer Isomerie auch das zweite, und darauf mufs wohl das Hauptgewicht gelegt werden, enthält wie die Pinakone die beiden OH-Gruppen an direct in Bindung stehenden Kohlenstoffatomen, und der einzige Unterschied besteht allgemein ausgedrückt darin, dafs in den Ketonpinakonen die Gruppe :

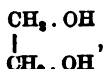


nur mit Kohlenwasserstoffresten verbunden ist, während bei den Aldehydpinakonen neben zwei Kohlenwasserstoffresten noch zwei Wasserstoffatome vorhanden sind.

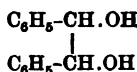
Die Annahme ist gewifs richtig, dafs die Pinakone durch das Vorhandensein obiger Gruppe charakterisirt sind, und man wird daher alle zweiwerthigen Alkohole, welche die beiden OH-Gruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten, als Pinakone ansehen können; alle diese Alkohole werden sich wasserentziehenden Mitteln gegenüber gleich verhalten, sie werden

Pinakoline liefern, welche natürlich je nach der Zusammensetzung des zweiwerthigen Alkohols verschieden sein können.

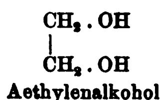
Als einfachstes Pinakon erscheint dann der Aethylenalkohol :



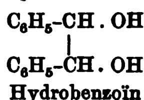
an welchen sich die übrigen direct aus Aethylenkohlenwasserstoffen dargestellten Alkohole anschliefsen, wie z. B. der eine Propylenalkohol CH_3-CHOH-CH_2OH, der Butylenalkohol CH_3-CHOH-CHOH-CH_3, verschiedene Amylenalkohole u. s. w., während der zweite Propylenalkohol CH_2OH-CH_2-CH_2OH nicht in die Categorie der Pinakone gehören würde. Eine Verbindung :



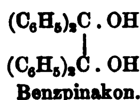
wäre ein Pinakon, welches in der Mitte zwischen dem Aethylenalkohol und dem Benzpinakon stände :



Aethylenalkohol

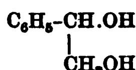


Hydrobenzoïn



Benzpinakon.

Auch der Styrolenalkohol :

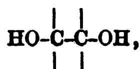


ein Derivat des Aethylenalkohols, würde ebenfalls in die Klasse der Pinakone zu rechnen sein und in seinem Verhalten wahrscheinlich mit dem einen Propylenalkohol übereinstimmen.

In neuerer Zeit ausgeführte Untersuchungen zweiwerthiger Alkohole zeigen in der That, dafs der Begriff der Pinakone in der eben erörterten Weise ausgedehnt werden mufs und nicht auf die aus den Ketonen entstehenden zweiwerthigen Alkohole beschränkt bleiben darf. Als wir unsere Versuche begannen, lag allerdings nur wenig Material vor, da die bei den Ketonpinakonen erhaltenen Resultate natürlich nur

für diese besondere Art von Pinakonen Werth haben und außer den Beobachtungen von Limpricht und Schwanert über die Hydrobenzoïne konnten wir eigentlich für unsere Ansichten nur das von Würtz studirte Verhalten des Aethylenalkohols gegen Chlorzink anführen. Wie Würtz *) gefunden hat, liefert dieser Alkohol beim Erhitzen mit Chlorzink Crotonaldehyd; die Bildung des letzteren wird leicht verständlich, wenn man zunächst eine Pinakolinreaction, welche hier zur Bildung von gewöhnlichem Aldehyd führt, annimmt (vgl. weiter unten).

Jetzt liegen schon zahlreichere Versuche vor; aufser auf die von uns beim Styrolenalkohol **) gemachten Beobachtungen wollen wir nur auf die von Flavitzky ***) beim Propylenglycol und bei einem Amylenglycol erhaltenen Resultate, sowie auf die Versuche von Eltekoff †) hinweisen, welche auf das Deutlichste zeigen, dafs zweiwerthige Alkohole mit der Gruppe :



gleichgültig wie deren Affinitäten gesättigt sein mögen, bei Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln leicht H_2O abspalten und in Pinakoline (Ketone und Aldehyde) übergehen.

Welche Verbindungen sich aus den verschiedenen Pinakonen durch Wasseraustritt bilden, hängt natürlich in erster Linie von der Constitution dieser letzteren ab, doch kann auch möglicherweise das wasserentziehende Mittel von Bedeutung sein.

Bei den Ketonpinakonen, welche zwei tertiäre Alkoholgruppen enthalten, hat man bis vor Kurzem nur die Bildung

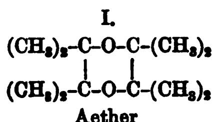
*) Diese Annalen **108**, 86; ferner Bauer, daselbst **117**, 141; Lieben, daselbst **106**, 336; Kekulé, daselbst **162**, 92.

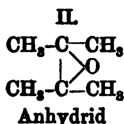
) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11, 1399.

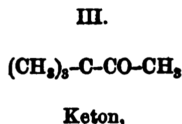
***) Daselbst **10**, 2240; **11**, 1256 und 1940.

†) Daselbst **11**, 989.

von Ketonen beobachtet; diese letzteren sind jedenfalls das Endproduct der Reaction, doch läfst die Theorie die Entstehung noch anderer Producte, innerer Anhydride oder Aetherarten, voraussehen; aus dem gewöhnlichen Pinakon werden also drei Verbindungen sich bilden können :

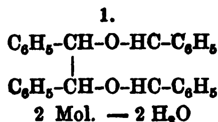


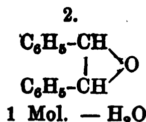


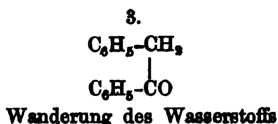


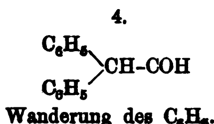
am wahrscheinlichsten ist es, dafs in erster Linie II und dann erst III entsteht. Complicirter liegt die Sache bei den Aldehydpinakonen, welche zwei secundäre Alkoholgruppen enthalten, sowie bei denen, in welchen die secundäre und primäre oder die tertiäre und secundäre Gruppe gleichzeitig vorkommt.

Hier ist natürlich ebenfalls die Bildung von Aethern und Anhydriden (kurz ausgedrückt Oxyden) möglich, aufserdem können aber noch Ketone und Aldehyde entstehen, je nachdem eine Verschiebung der Kohlenwasserstoffreste oder der Wasserstoffatome stattfindet; das Hydrobenzoïn z. B. kann die folgenden vier Verbindungen liefern :





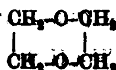
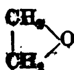




Bei der Bildung von 1 und 2 findet einfacher Wasseraustritt statt, bei 3 wandert ein Wasserstoffatom, bei 4 eine Phenylgruppe.

Die Pinakone endlich, welche zwei primäre Alkoholgruppen enthalten, werden neben Aethern und Anhydriden

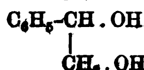
nur Aldehyde, aber keine Ketone liefern können, der Aethylenalkohol also die folgenden Verbindungen:


Aethylenäther Aethylenoxyd Aldehyd.

Die Pinakolinbildungen verlaufen in der That, wie neuere Versuche gezeigt haben, nicht so einfach, wie man wohl allgemein annahm; sowohl die Bildung von Anhydriden resp. Aethern, als auch die von Aldehyden, ist beim Erhitzen zweiwerthiger Alkohole mit wasserentziehenden Mitteln beobachtet worden.

Was zunächst die Ketonpinakone anbetrifft, so hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit W. Thörner *) beim Benzpinakon und beim Tolylphenylpinakon gezeigt, dafs wenn auch durch Einwirkung wasserentziehender Mittel als Endproduct stets ein Keton entsteht, unter Umständen doch als Zwischenproduct ein Körper sich bildet, welcher *als inneres Anhydrid oder als Aether des Pinakons* angesehen werden mufs. Wir selbst haben gefunden **), dafs der primär-secundäre Styrolenalkohol (Phenylglycol):



beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure zunächst ein wenig stabiles Pinakolin (Aether oder Anhydrid) liefert, als weiteres Product dagegen einen Aldehyd: C_6H_5-CH_2-COH, wie man dieses aus der Formel des Styrolenalkohols herleiten kann; ein zweites stabiles Pinakolin C_6H_5-CO-CH_3, dessen Bildung ebenfalls möglich ist, haben wir nicht beobachtet. Sehr wichtig und ganz unseren Voraussetzungen entsprechend

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1473; **11**, 65 und 1396.

) Daselbst **11, 1399.

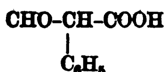
sind die von Flavitzky *) erhaltenen Resultate; aus dem Propylenglycol CH_3-CH.OH-CH_2OH erhielt derselbe durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Chlorzink Propylaldehyd, aus Isopropyläthylglycol $(CH_3)_2$CH-CH.OH-CH_2OH Valeraldehyd und Methylisopropylketon; ein Oxyd scheint Flavitzky dagegen nicht beobachtet zu haben, vielleicht, weil diese Verbindungen unter den eingehaltenen Bedingungen sehr wenig beständig sind. Auch Linnemann **) hat die Bildung von Propylaldehyd beim Erhitzen von Propylglycol mit Wasser und wenig Salzsäure beobachtet, erklärt dieselbe aber durch einen einfachen Wasseraustritt. Uns scheint es richtiger, alle derartigen Reactionen unter einem allgemeinen Gesichtspunkt zusammenzufassen und mit den bekannteren Pinakolinbildungen zu vergleichen; man wird sagen können: Bei einer Wasserabspaltung, die durch verschiedene Reagentien hervorgerufen werden kann, geben alle zweiwerthigen Alkohole, welche die beiden OH an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten, zunächst Oxyde (Anhydride oder Aether), ohne dafs Umlagerungen erfolgen; bei weiterer Einwirkung gehen diese an sich wenig beständigen Oxyde in Ketone oder in Aldehyde, resp. in beide gleichzeitig über. Unter welchen Bedingungen aus denjenigen Pinakonen, welche sowohl Aldehyd als auch Keton liefern können, der letztere Körper entsteht, ist uns unbekannt; bei unseren diefsbezüglichen Versuchen haben wir stets nur einen Aldehyd, niemals ein Keton erhalten, doch zeigen die Beobachtungen von Flavitzky bei dem Isopropyläthylglycol, dafs auch Ketonbildung eintreten kann.

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 2240; **11**, 1256 und 1940.

) Diese Annalen **192, 61.

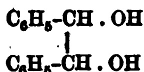
Die bei den zweiwerthigen Alkoholen aufgefundenen Gesetzmäfsigkeiten werden wahrscheinlich auch bei solchen Verbindungen Gültigkeit haben, welche diesen Alkoholen nahe stehen; so wird sich vielleicht die Glycerinsäure CH_2OH-$CH.OH$-$COOH$ oder die Dioxyhydrozimmtsäure C_6H_5-$CH.OH$-$CH.OH$-$COOH$ wie ein Pinakon verhalten und unter dem Einflufs wasserentziehender Mittel Pinakolin liefern. Bei der ersteren Säure dürfte Brenztraubensäure CH_3-CO-$COOH$, oder der Aldehyd der Malonsäure CHO-CH_2-$COOH$, bei der zweiten die Säure C_6H_5-CO-CH_2-$COOH$ oder :



erwartet werden.

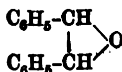
Die von Menschutkin *) mitgetheilten Resultate über Sokoloff's Versuche mit Glycerinsäure lassen in der That einen derartigen Uebergang derselben in Brenztraubensäure nicht unmöglich erscheinen.

Für die Hydrobenzoïne haben sich unsere Voraussetzungen, was die Pinakonnatur derselben anbetrifft, durchaus bestätigt; beide müssen als Aldehydpinakone angesehen werden und durch dieselbe Formel :



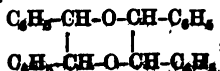
ausgedrückt werden.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, mit Chlorzinklösung oder mit Salzsäure geben beide Alkohole je zwei Verbindungen, eine feste gut krystallisirende und eine flüssige. Die krystallisirenden Verbindungen sind die Oxyde der Alkohole :



*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 679.

oder wohl richtiger :



sie sind unseren Versuchen zufolge *chemisch identisch, aber physikalisch, in Schmelzpunkt und Krystallform verschieden*; die flüssigen Producte scheinen dagegen sowohl chemisch als auch physikalisch vollkommen identisch zu sein; sie sind Aldehyde und müssen durch die Formel $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}>CH\text{-}COH$ (Diphenylessigsäurealdehyd) ausgedrückt werden, ihre Bildung kann also nur durch Umlagerung, durch Wanderung von C_6H_5 erfolgt sein.

Bei längerer Einwirkung der wasserentziehenden Mittel gehen die Oxyde in diesen Aldehyd über; bei kräftiger Oxydation geben *beide dasselbe Oxydationsproduct* $C_{28}H_{22}O_3$, ein Verhalten, welches natürlich für chemische Identität spricht.

Ein Pinakolin $C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}C_6H_5$ (Desoxybenzoïn) haben wir bei unseren Versuchen nicht erhalten können; seine Bildung aus einem der beiden Hydrobenzoïne wäre insofern von Interesse gewesen, als dadurch die Bildung von Desoxybenzoïn aus Benzoïn $C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH.OH\text{-}C_6H_5$ durch Einwirkung von Zink und Salzsäure erklärt werden könnte; das Benzoïn würde dann zunächst in Hydrobenzoïn verwandelt worden sein und dieses hätte sich unter dem Einflufs von Chlorzink pinakolisirt.

Darstellung von Hydro- und Isohydrobenzoïn.

Ueber die zweckmäfsigste Methode zur Darstellung dieser Alkohole liegen noch keine genaueren Angaben vor, wir wollen deshalb an dieser Stelle kurz das von uns befolgte Verfahren mittheilen.

Das Hydrobenzoïn kann man in gröfseren Mengen bequem nur aus dem Benzoïn *) durch Einwirkung von Natrium-

---

*) Die Darstellung des Benzoïns aus Bittermandelöl gelingt leicht

amalgam gewinnen, doch sind auch hier, da stets Nebenreactionen eintreten, gewisse Bedingungen einzuhalten, wenn eine gute Ausbeute erzielt werden soll. Läfst man z. B. das Natriumamalgam auf eine rein alkoholische Lösung des Benzoïns einwirken, so entstehen grofse Quantitäten von Benzoësäure, die ihre Entstehung jedenfalls der Einwirkung des alkoholischen Natrons auf das Benzoïn verdanken; erwärmt man während der Einwirkung, so nimmt die Menge der Benzoësäure zu. Aus 15 Grm. Benzoïn erhielten wir nur 2 Grm. reines Hydrobenzoïn.

Bei weitem besser ist die Ausbeute, wenn man das Amalgam bei Gegenwart von Wasser reagiren läfst (15 Grm. lieferten etwa 5 Grm.). Die Einwirkung mufs jedoch durch Kochen oder starkes Erwärmen unterstützt werden und nimmt wegen der Schwerlöslichkeit des Benzoïns in Wasser lange Zeit in Anspruch.

Am leichtesten gelangt man zum Ziele, wenn man eine wässerig-alkoholische Lösung anwendet. In Mengen von

---

und sicher nach der folgenden Methode : 200 Grm. reines blausäurefreies Bittermandelöl aus Mandeln oder Pfirsichkernen werden mit einer Lösung von 20 Grm. reinem Cyankalium (geschmolzenes 94 bis 95 pC.) in 800 Grm. 50 procentigem Alkohol kurze Zeit am umgekehrten Kühler erhitzt und die Flüssigkeit dann erkalten gelassen, wobei sie zu einem Brei von Benzoïn erstarrt; man saugt ab und erhitzt das Filtrat nochmals mit etwas Cyankalium, wodurch eine neue Quantität Benzoïn gebildet wird, filtrirt und erhitzt zum dritten Male mit etwas Cyankalium. Man erhält auf diese Weise bis zu 90 bis 95 pC. des angewandten Oels an Benzoïn. Die im neuen Handwörterbuch der Chemie empfohlene von Zinin angegebene Methode ist ganz unbrauchbar. Beim Behandeln von rohem Bittermandelöl mit dem gleichen Volum gesättigter alkoholischer Kalilösung erstarrt das Ganze allerdings, wie Zinin angiebt, zu einem Krystallbrei, aber nicht von Benzoïn, sondern von benzoësaurem Kali. Die von Erdmann empfohlene Anwendung von Barytwasser ist ebenfalls zu verwerfen. *Th. Z.*

10 Grm. wird Benzoïn mit der 10- bis 12 fachen Menge 40- bis 50 procentigen Alkohols übergossen, die Flüssigkeit gelinde erwärmt und nun so lange 4 procentiges Natriumamalgam in kleinen Stücken eingetragen, bis sich alles Benzoïn gelöst hat, was meistens im Verlauf einiger Stunden der Fall ist. Erwärmt man die Flüssigkeit nicht, so nimmt die Umwandlung längere Zeit in Anspruch, wodurch aber die Ausbeute nicht leidet. Man giefst dann vom Quecksilber ab, sättigt das Natron theilweise mit Salzsäure oder Schwefelsäure, verdampft einen Theil des Alkohols und versetzt mit Wasser. Der gröfste Theil des Hydrobenzoïns fällt jetzt heraus, den Rest gewinnt man durch Eindampfen der Flüssigkeit, welche aufserdem noch die entstandene Benzoësäure enthält. Zur Reinigung wird das rohe Hydrobenzoïn mit Alkohol übergossen und einige Zeit damit digerirt, hierbei geht das Hydrobenzoïn in Lösung, während ein schwerlöslicher Körper ungelöst bleibt. Der letztere krystallisirt in feinen Nadeln, welche bei 233° schmelzen; er ist vielleicht identisch mit dem von Goldenberg*) erhaltenen Körper $C_{28}H_{26}O_4$, für welchen allerdings ein bedeutend niedrigerer Schmelzpunkt (208°) angegeben wird.

Aus der alkoholischen Lösung kann man dann das Hydrobenzoïn leicht durch Wasserzusatz abscheiden und durch Umkrystallisiren aus heifsem verdünnten Weingeist reinigen. Aus den letzten Laugen schieden sich längere feine Nadeln ab, welche ganz das Ansehen einer reinen Verbindung hatten und constant bei 95° schmolzen, sie erwiesen sich aber als ein *Gemenge von Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn*; beide Alkohole konnten durch häufiges Umkrystallisiren aus heifser 50 procentiger Essigsäure getrennt werden.

Derartige Nadeln wurden schon früher **) beobachtet

*) Diese Annalen **124**, 332.

) Daselbst **122, 259.

und für Toluylenhydrat gehalten; wir haben dieselben bei allen Versuchen erhalten, aber schliefslich immer in Hydro- und Isohydrobenzoïn zerlegen können.

Das Benzoïn liefert demnach nicht, wie früher *) angenommen wurde, bei der Einwirkung von Natriumamalgam ausschliefslich Hydrobenzoïn, sondern es *entsteht gleichzeitig, wenn auch nur in minimaler Menge Isohydrobenzoïn*; höchstwahrscheinlich entsteht das letztere aber nicht direct aus dem Benzoïn, sondern aus regenerirtem Bittermandelöl. Bei allen Darstellungen trat intensiver Geruch nach Bittermandelöl auf und es unterlag keinerlei Schwierigkeiten, dasselbe in Substanz abzuscheiden.

Bei diesem Verfahren erhielten wir aus dem Benzoïn 30 bis 35 pC. reines Hydrobenzoïn und einige Procente mit Isohydrobenzoïn verunreinigtes.

Noch etwas günstiger (35 bis 40 pC.) gestaltet sich die Ausbeute, wenn man, während das Natriumamalgam in ganz gelinder Wärme einwirkt, die alkalische Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt; man darf indessen die Flüssigkeit nicht ansäuern, da sonst beträchtliche Mengen des hoch schmelzenden Körpers entstehen, im Uebrigen bilden sich dieselben Nebenproducte : Benzoësäure, Bittermandelöl, Isohydrobenzoïn und die bei 233° schmelzende Verbindung.

Das *Isohydrobenzoïn* wurde aus dem Stilbenbromid durch Einwirkung von essigsaurem Kali und nachherigem Verseifen des Essigäthers dargestellt.

Das Stilbenbromid stellt man zu diesem Zwecke in ätherischer Lösung dar; Lösungen in Chloroform oder in Schwefelkohlenstoff eignen sich weniger gut. Das Bromiren mufs unter guter Abkühlung vorgenommen werden; das Stilben

*) Diese Annalen **182**, 259.

wird in Aether gelöst, das Gefäfs mit kaltem Wasser oder Eis umgeben und nun langsam die berechnete Menge von Brom einfliefsen gelassen; das schwer lösliche Bromid scheidet sich sehr bald aus, man filtrirt, wäscht mit kaltem Aether aus und läfst abtrocknen. Das noch im Aether gelöste Bromid kann leicht durch Abdestilliren und Auswaschen des Rückstands erhalten werden. 100 Grm. Stilben lieferten auf diese Weise behandelt 150 Grm. Bromid (berechnet 190 Grm.); als nicht gekühlt wurde, betrug die Ausbeute nur 130 Grm. Der Verlust rührt daher, dafs sich gleichzeitig ölige in Aether leicht lösliche Producte bilden, nach Limpricht und Schwanert*) sind es Substitutionsproducte des Stilbens.

Das Stilbenbromid wird mit der dreifachen Menge Eisessig übergossen, frisch geschmolzenes essigsaures Kali im Ueberschufs (das $1^1/_2$ fache der berechneten Menge) zugesetzt und nun im Oelbade 10 bis 12 Stunden am umgekehrten Kühler zum Sieden erhitzt; nach dem Erkalten wird filtrirt, mit etwas Eisessig ausgewaschen und das Filtrat durch Destillation vom gröfsten Theil des Eisessigs befreit. Der Filterrückstand besteht aus Bromkalium, regenerirtem Stilben **) und kleinen Mengen unzersetzten Stilbenbromids; durch Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol läfst sich das darin enthaltene Stilben leicht rein gewinnen. Der Essigäther ist im Destillationsrückstand enthalten, man sättigt mit Alkali, zieht einigemal mit Aether aus, destillirt den letzteren ab und verseift das Zurückbleibende durch Kochen mit alkoholischem Kali. Die Flüssigkeit wird dann mit Salzsäure schwach angesäuert, wodurch der gröfste Theil des Kali's als Chlorkalium ausfällt, filtrirt, der Alkohol verdunstet und der Rückstand so lange wiederholt mit Wasser unter Benutzung der fallenden

*) Diese Annalen **145**, 336.

) Daselbst **182, 290.

Mutterlauge ausgekocht, als dasselbe etwas löst. Die ersten Krystallisationen sind in der Regel rein, die letzten können durch Lösen in heifsem Wasser, Entfärben mit Thierkohle u. s. w. gereinigt werden.

Man erhält 32 bis 33 pC. des angewandten Bromids an Isohydrobenzoïn (etwa die Hälfte der berechneten Menge) und 15 bis 16 pC. an regenerirtem Stilben.

Auch bei dieser Darstellung entsteht *entgegen den früheren Annahmen Hydrobenzoïn.* Die Menge desselben ist aber aufserordentlich gering und nur bei Darstellung in etwas gröfserem Mafsstabe nachweisbar. Bei Anwendung von 120 Grm. Bromid konnten wir nur ungefähr 0,5 bis 0,6 Grm. in reinem Zustande aus den letzten Laugen abscheiden, immerhin verdient die gleichzeitige Bildung hervorgehoben zu werden.

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Hydro- und Isohydrobenzoïn.

Wie schon vorhin erwähnt wurde, haben sich bereits Limpricht und Schwanert*) mit der Einwirkung von heifser verdünnter Schwefelsäure auf die Alkohole $C_{14}H_{12}(OH)_2$ beschäftigt; sie waren der Meinung drei verschiedene Alkohole unter Händen zu haben, den Stilbenalkohol, identisch mit Hydrobenzoïn, den Toluylen- und den Isotoluylenalkohol, beide nach unseren Versuchen ein Gemenge von Hydro- und Isohydrobenzoïn; reines Isohydrobenzoïn haben Limpricht und Schwanert nicht untersucht. Aus dem Stilbenalkohol erhielten sie bei 125° schmelzende glasglänzende Nadeln $C_{14}H_{12}O$ neben einem ölförmigen Körper; aus dem Toluylenalkohol bei 95° schmelzende Nadeln $C_{14}H_{12}O$ und ein mit Wasserdämpfen schwer flüchtiges Oel von gleicher

*) Diese Annalen **160**, 192.

Zusammensetzung; aus dem Isotoluylenalkohol dieselben bei 95° schmelzenden Krystalle in geringer Menge und viel öliges Product, dessen Zusammensetzung ebenfalls der Formel $C_{14}H_{12}O$ entsprach.

Später hat Fittig *) mit dem Hydrobenzoïn (Stilbenalkohol) die Reaction wiederholt, dabei aber nicht die bei 125° schmelzenden Krystalle, sondern ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel erhalten; dieses Resultat ist jetzt, wo die Beziehungen des festen und flüssigen Körpers klar gelegt worden sind, leicht zu verstehen; die kleine Menge des Körpers $C_{14}H_{12}O$, welche entstehen konnte (Fittig wandte nur 0,5 Grm. an), hat sich, wenn vielleicht auch nicht ganz, so doch gröfstentheils durch die concentrirtere Säure in die flüssige stabile Verbindung $C_{14}H_{12}O$ verwandelt.

Die Versuche von Limpricht und Schwanert, obgleich theilweise mit unreinen Verbindungen ausgeführt, zeigen doch soviel, dafs die Alkohole $C_{14}H_{12}(OH)_2$ leicht Wasser verlieren und dabei augenscheinlich je zwei verschiedene Verbindungen von gleicher Zusammensetzung, eine feste und eine flüssige liefern; aus den Schmelzpunkten der festen folgt weiter, dafs dieselben verschieden sein müssen vom Desoxybenzoïn.

Bei unseren Versuchen haben wir die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure in derselben Weise vor sich gehen lassen, wie Limpricht und Schwanert, die entstehenden Verbindungen dann aber direct durch Destillation mit Wasserdämpfen getrennt.

In Mengen von 10 Grm. wurden die *Hydrobenzoïne* mit 200 Grm. 20procentiger reiner Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde am umgekehrten Kühler gekocht, die Flüssigkeit dann noch mit etwas Wasser verdünnt und im Dampfstrom so lange destillirt,

*) Diese Annalen **168**, 78.

als noch Oeltröpfchen mit den Wasserdämpfen übergingen; Destillat und Rückstand wurden dann mit Aether gut ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt resp. verdunstet.

Die festen Producte sind leicht zu reinigen; beim Verdunsten des Aethers scheiden sie sich in schön ausgebildeten Krystallen ab, welche von anhängendem Oel und harzigen Producten leicht durch Umkrystallisiren aus Aether oder Alkohol befreit werden können.

Bei den flüssigen, im wässerigen Destillat enthaltenen Producten mufsten wir uns damit begnügen, die ätherische Lösung sorgfältig zu entwässern, den Aether in einem kleinen Kolben nach und nach abzudestilliren und den Rückstand im Wasserstoffstrom zu trocknen.

Die Ausbeute an flüssigen und festen Producten ist bei beiden Alkoholen eine durchaus verschiedene. Aus dem *Hydrobenzoïn* erhielten wir auf die angegebene Weise 20 bis 25 pC. der angewandten Menge an krystallisirter Substanz und 50 bis 60 pC. an Oel, aus dem *Isohydrobenzoïn* umgekehrt 50 bis 60 pC. festes Product und 20 bis 25 pC. öliges; in beiden Fällen wurden aber noch ölige und harzige Nebenproducte, die nicht krystallisiren wollten, erhalten.

Ob dieses eigenthümliche Resultat, dafs der eine Alkohol so viel flüssiges Product liefert, wie der andere festes und umgekehrt, ein rein zufälliges ist oder ob es durch besondere Verhältnisse bedingt wird, können wir vor der Hand nicht entscheiden; bei beiden Alkoholen haben wir ziemlich genau dieselben Reactionsbedingungen eingehalten und es wäre demnach nur denkbar, wenn von besonderen Verhältnissen abgesehen wird, dafs das aus dem Hydrobenzoïn entstehende feste Product rascher und leichter von der Schwefelsäure in das flüssige, stabile Endproduct verwandelt wird, wie das aus Isohydrobenzoïn sich bildende.

Die beiden krystallisirten Producte wollen wir vorläufig als *Anhydride* bezeichnen, da ihre Natur noch nicht so sicher festgestellt ist, dafs ein rationellerer Name gewählt werden könnte; die flüssigen sollen *Diphenylaldehyd* genannt werden, eine Bezeichnung, welche ihre Constitution genügend ausdrückt.

Hydro- und Isohydrobenzoïn-Anhydrid.

A. *Eigenschaften der Anhydride.*

Hydrobenzoïnanhydrid krystallisirt aus der ätherischen Lösung in grofsen schönen stark glänzenden flächenreichen Krystallen, welche dem monoklinen Systeme angehören. Aus heifsem Alkohol, worin es leicht löslich ist, scheidet es sich in durchsichtigen glänzenden Nadeln ab, aus Benzol, Chloroform und Eisessig, welche es ebenfalls leicht lösen, werden meistens tafelförmige Krystalle erhalten, aus Petroleumäther, worin es sich schwer löst, glasglänzende Prismen. In 50 procentiger Essigsäure ist es sehr schwer löslich, in Wasser so gut wie unlöslich, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Am Licht bleiben die Krystalle ganz unverändert. Der Schmelzpunkt liegt bei 131 bis 132° *), die geschmolzene Substanz erstarrt zu einer amorphen, stark lichtbrechenden Masse.

Bei der Analyse wurden die folgenden Werthe erhalten :

I.	0,2439	Grm.	lieferten	0,7545	CO_2	und	0,1374	H_2O.
II.	0,2216	„	„	0,6866	„	„	0,1299	„
III.	0,169	„	„	0,5281	„	„	0,0978	„
IV.	0,1788	„	„	0,5558	„	„	0,1000	„
V.	0,1511	„	„	0,4730	„	„	0,0882	„

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	84,33	84,5	85,21	84,7	85,37
H	6,25	6,51	6,42	6,21	6,40.

I und II sind mit gekörntem und mit gepulvertem CuO ausgeführt, jedesmal blieb Kohlenstoff unverbrannt; III, IV und V sind im Sauerstoffstrom gemacht, doch ist auch hier, wie IV zeigt,

*) Limpricht und Schwanert geben 125° an.

eine vollständige Verbrennung schwer. Die Wasserstoffzahlen stimmen genügend *).

Die einzig zulässige einfachste Formel $C_{14}H_{12}O$ verlangt :

C 85,71
H 6,12.

Die aus der ätherischen Lösung angeschossenen Krystalle hat Herr Dr. Bodewig untersucht. Derselbe theilt darüber das Folgende mit **) :

„Krystallsystem monosymmetrisch,
a : b : c = 0,49581 : 1 : 1,48163,
β = 82°37′.
Formen :
c = 0P = (001) q $\mathfrak{P}\infty$ = (011) n 2$\mathfrak{P}\infty$ = (021);
r = $\bar{P}\infty$ = (101), l = + $\bar{P}\infty$ ($\bar{1}$01), x = + $\frac{1}{m}$P.
Pyramidale farblose Krystalle, stark glänzend,
Normalwinkel :
*r : q = (101) : (011) = 76°14′,
*l : q (hinten) = ($\bar{1}$01) : (011) = 83°26′,
*q : q (an c) = (011) : (0$\bar{1}$1) = 111°32′.
Die Krystalle spalten vollkommen nach 0P = 001. Die Ebene der optischen Axe ist parallel der Symmetrieebene“.

Isohydrobenzoïnanhydrid. — Aus der ätherischen Lösung krystallisirt dasselbe beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in prachtvollen, lebhaft glänzenden, wasserhellen, monoklinen Krystallen, welche die gröfste Aehnlichkeit mit den Formen des Gypses haben; bei längerem Aufbewahren verlieren die Krystalle ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit, sie werden milchig trübe, ohne indessen ihre weiteren Eigenschaften zu ändern. In Alkohol ist das Anhydrid leichter löslich, als die entsprechende Hydroverbindung; es scheidet sich daraus meistens in Oeltröpfchen ab, die sich später in warzenförmig gruppirte monokline Kryställchen verwandeln. Gegen die anderen oben genannten Lösungsmittel verhält es sich ähnlich wie das Hydroanhydrid, durch Verdunsten des Lösungsmittels

*) Limpricht und Schwanert fanden C 85,4, H 6,2 pC.

) Zeitschrift für Krystallographie **3, 387.

oder durch Abkühlen der heifsen Lösung läfst es sich ebenfalls in guten Krystallen erhalten. Es schmilzt bei 101 bis 102,5° und erstarrt wie das Hydroanhydrid zu einer glasartigen amorphen Masse.

0,2518 Grm. im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten 0,7878 CO_2 und 0,1502 H_2O.

0,2282 Grm. ebenso lieferten 0,7141 CO_2 und 0,1186 H_2O. Etwas Wasser ging verloren.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	85,71	85,31	85,34
H	6,12	6,63	5,8.

Ueber die krystallographische Beschaffenheit theilt uns Herr Dr. Bodewig das Folgende mit :

Krystallsystem monosymmetrisch,

$a : b : c = 0{,}5254 : 1 : 1{,}4187,$

$\beta = 81{,}8.$

Formen :

$p = \infty P\,(110);\ r = -\ {}^1/_2 P\infty = (102);\ q = {}^1/_2 \mathfrak{P}\infty = (012),$

$l = +\ {}^1/_2 P\infty = (\bar{1}02);\ b = \infty \mathfrak{P}\infty = (010).$

Farblose, nach der Axe a verlängerte Krystalle,

Normalwinkel :

*q : q (an c) = (012) : (0$\bar{1}$2) = 70°8′,

*p : r = (110) : (102) = 42°16′,

*q : r = (012) : (102) = 56°54′.

Die Krystalle spalten gut nach $\infty \mathfrak{P}\infty = (010)$; die Ebene der optischen Axe ist senkrecht zur Symmetrieebene. Mit dem Isohydrobenzoïn steht es in naher krystallographischer Beziehung *).

B. *Untersuchung der Anhydride.*

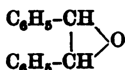
Limpricht und Schwanert **) haben bereits einige Versuche mit den von ihnen dargestellten Anhydriden ausgeführt, doch lassen die erhaltenen Resultate weder die Constitution noch die gegenseitigen Beziehungen der beiden Körper erkennen. Das aus dem Hydrobenzoïn (Stilbenalkohol) dargestellte Anhydrid (125° Limpricht und Schwanert, 131

*) Zeitschrift für Krystallographie 3, 387 und 417.

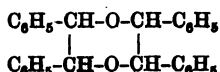
**) Diese Annalen 160, 186 und folg.

bis 132° Breuer und Zincke) wurde von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung nicht verändert, von Brom wurde es sowohl in trockenem Zustande als auch in essigsaurer Lösung in Stilbenbromid verwandelt. Das zweite Anhydrid vom Schmelzpunkt 95°, dessen Zugehörigkeit nicht fest steht, da es aus Gemischen erhalten worden ist *), verhielt sich ähnlich; von Natriumamalgam wurde es nicht angegriffen, von Brom in Stilbenbromid übergeführt; es wurde aufserdem noch auf sein Verhalten gegen alkoholisches Kali und gegen Chloracetyl geprüft; ersteres wirkte selbst bei 200° nur wenig ein, indem sich kleine Quantitäten eines öligen Körpers bildeten, letzteres führte neben harzigen Producten zu einer geringen Menge eines bei 185° schmelzenden Körpers.

Bei unseren Versuchen haben wir wesentlich auf das gleichartige oder ungleichartige Verhalten der beiden Körper gegenüber verschiedenen Reagentien geachtet; es kam uns weniger darauf an, die Constitution der Verbindungen festzustellen, als vielmehr zu ermitteln, ob wir zwei Formen eines einzigen chemischen Individuums oder zwei chemisch verschiedene Körper vor uns hatten. Das erstere war, nach dem in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Verhalten der beiden Alkohole zu urtheilen, das Wahrscheinlichste; wir durften annehmen, zwei chemisch identische Verbindungen unter Händen zu haben, denen man die Formel :



oder auch die Formel :



geben konnte.

Diesen Erwägungen gemäfs haben wir beide Verbindungen

*) Wahrscheinlich ist es nicht völlig reines Isohydrobenzoïnanhydrid.

höheren Temperaturen ausgesetzt, wir haben auf beide gleichzeitig und unter möglichst gleichen Bedingungen Säuren und Säureanhydride, Säurechloride, Phosphorpentachlorid, die bekannte Oxydationsmischung, sowie Chromsäure in Eisessiglösung einwirken lassen.

Wir hofften mit Hülfe dieser Reagentien gleichzeitig Material herbeizuschaffen, um zwischen den beiden obigen jedenfalls am nächsten liegenden Formeln entscheiden zu können. Die erstere bringt die fraglichen Körper in nahe Beziehungen zum Aethylenoxyd, sie erscheinen als Diphenyläthylenoxyd und sollten dann sich mit Säuren und Säureanhydriden direct zu Aethern vereinigen können, während von Körpern der zweiten Formel eine derartige Additionsfähigkeit kaum erwartet werden durfte. Oxydirende Einwirkung liefs bei Körpern der ersteren Formel Spaltung in 2 Mol. Bittermandelöl, resp. 2 Mol. Benzoësäure vermuthen, während Verbindungen der zweiten Formel möglicherweise mehr Widerstandsfähigkeit zeigen konnten; von Phosphorpentachlorid dagegen durfte erwartet werden, dafs es auf Verbindungen von den angegebenen Formeln ziemlich gleich einwirke und beide in Stilbenchloride überführe.

Weitere Versuche haben sich dann auf die Ermittelung der Kohlenstoffgruppirung erstreckt; durch reducirende Reagentien haben wir beide Körper auf den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zurückzuführen versucht. Endlich haben wir noch der Pinakonnatur der Hydrobenzoïne Rechnung getragen und die beiden Anhydride, als die ersten Pinakoline derselben, weiteren Umwandlungen unterzogen.

Dafs alle diese Versuche auch entscheiden mufsten, ob ein besonderes Desoxybenzoïn $C_6H_5-CO-CH_2-C_6H_5$ physikalisch isomer mit dem gewöhnlichen vorlag, ist selbstverständlich.

1) *Verhalten in höherer Temperatur.* — Dieses Verhalten haben wir untersucht einerseits um zu prüfen, ob sich durch

Wärme eine Ueberführung des einen Anhydrids in das andere erreichen läfst, andererseits um die etwaigen Zersetzungsproducte derselben kennen zu lernen.

Die beiden Anhydride schmelzen, wie oben erwähnt wurde, bei 130 bis 132° resp. 101 bis 102,5° und erstarren zu glasartigen, ganz amorphen, das Licht stark brechenden Massen, die völlig identisch zu sein scheinen, aber nichts anderes sind als unverändertes Anhydrid im amorphen Zustand. Die geschmolzene und glasähnlich erstarrte Masse löst sich sehr leicht in Aether, aber die Lösung bleibt bei beiden Anhydriden nur wenige Augenblicke klar, dann scheidet sich die gelöste Substanz in kleinen, charakteristischen Kryställchen mit allen den ursprünglichen Körpern zukommenden Eigenschaften wieder ab.

Erhitzt man die Anhydride vorsichtig über den Schmelzpunkt, so beobachtet man bei etwa 150 bis 160° deutlich Bittermandelölgeruch, doch ist die Zersetzung bei dieser Temperatur nur eine geringe, die erhitzte Masse erstarrt wieder amorph, löst sich leicht in Aether und scheidet rasch die ursprüngliche Substanz wieder aus. Bei stärkerem Erhitzen nimmt die Menge des Bittermandelöls zu, doch ist die Zersetzung selbst bei 250° noch keine vollständige.

Um die stattfindende Zersetzung genauer verfolgen zu können, wurden die Anhydride 8 Stunden in geschlossenen Röhren auf 250 bis 270° erhitzt; die Röhren öffneten sich ohne Druck; der stark nach Bittermandelöl riechende zähflüssige Inhalt wurde mit Wasserdämpfen destillirt, es ging Bittermandelöl über, welches am Geruch, dem Uebergang in Benzoësäure und der Bildung der Sulfitverbindung erkannt wurde. Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Theil in Alkohol gelöst, schied zunächst Krystalle der betreffenden Anhydride aus, dann folgten bei 120° schmelzende Krystalle, welche sich durch ihr Verhalten zu Brom als Stilben zu erkennen gaben; sie lieferten in ätherischer Lösung mit etwas Brom behandelt,

bei 230° schmelzende Nädelchen. Die Anhydride zerfallen also in höherer Temperatur in Bittermandelöl und Stilben :



$$2\,C_{14}H_{12}O = 2\,C_7H_6O + C_{14}H_{12}$$

oder



$$C_{28}H_{24}O_2 = 2\,C_7H_6O + C_{14}H_{12}$$

und zwar verhalten sich beide Anhydride in dieser Beziehung völlig gleich. Eine Umlagerung von unzersetzt gebliebenem Hydrobenzoïnanhydrid in das isomere Anhydrid aus Isohydrobenzoïn oder umgekehrt, findet dabei nicht statt.

2) *Verhalten der Anhydride gegen Säuren und Säureanhydride.* — Bei Anwendung dieser Reagentien mufsten, wenn überhaupt Einwirkung stattfand, die Aetherarten der Hydrobenzoïne entstehen; wir haben daher nur diejenigen Säuren angewandt, deren Hydro- und Isohydrobenzoïnäther uns bekannt waren : Essigsäure und Benzoësäure, sowie die Anhydride dieser Säuren. Die erhaltenen Resultate haben unseren Erwartungen durchaus nicht entsprochen, sie sind nur geeignet, neue Zweifel über die Beziehungen beider Körper hervorzurufen.

Zunächst wurden die Anhydride mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid 5 bis 6 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt, beide blieben hierbei unverändert, ein Benzoësäureäther war nicht zu erkennen. Ein gleiches Resultat wurde erhalten, als die Temperatnr noch etwas gesteigert und länger einwirken gelassen wurde, nur dafs hier in Folge der Zersetzung von etwas Anhydrid Bittermandelölgeruch bemerkt wurde.

Ebensowenig Erfolg hatte die Anwendung von Essigsäureanhydrid, doch traten beim Umkrystallisiren der Producte in den letzten Laugen ölige oder harzige Körper auf, welche beim Verseifen minimale Quantitäten von Krystallen lieferten, die unter dem Mikroskop wie Hydro- und Isohydrobenzoïn aussahen. Etwas besser, wenigstens für das Hydrobenzoïn waren die mit Benzoësäure erhaltenen Resultate ; hier wurde, da bei niederer Temperatur nur wenig Einwirkung sich zeigte, 12 bis 16 Stunden

auf 230 bis 240° erhitzt, die Reactionsproducte waren in Folge dessen reich an Stilben und Bittermandelöl (durch die hohe Temperatur aus dem Anhydrid entstanden), sie enthielten aber aufserdem Hydrobenzoïnbenzoat, welches in Folge seiner Schwerlöslichkeit leicht rein erhalten werden konnte und durch Form und Schmelzpunkt (241 bis 243° anstatt 246 bis 247°) leicht erkannt werden konnte; die Menge desselben war aber sehr gering. Die letzten Laugen wurden wieder nach Abscheidung des darin enthaltenen Stilbens verseift, aber selbst unter dem Mikroskop konnte kein Hydrobenzoïn erkannt werden.

Das Isohydroanhydrid ebenso behandelt gab gleichfalls viel Bittermandelöl und Stilben, aber keine erkennbare Menge von Aether und die letzte Lauge bei der Verseifung nur sehr zweifelhafte Spuren von Isohydrobenzoïn.

Merkwürdig günstig war das Resultat bei der Einwirkung von Essigsäure auf das Hydrobenzoïnanhydrid; längeres Erhitzen auf 160 bis 170° genügte, um den gröfsten Theil des Anhydrids in den neutralen Essigäther des Hydrobenzoïns zu verwandeln. Derselbe wurde am Aussehen und am Schmelzpunkt erkannt; beim Verseifen lieferte er Hydrobenzoïn mit den bekannten charakteristischen Eigenschaften. Auch aus den Mutterlaugen wurde durch Verseifen Hydrobenzoïn gewonnen.

Das Isohydrobenzoïnanhydrid zeigte sich dagegen weniger reactionsfähig; wir haben schliefslich mit Essigsäure auf 250° erhitzt, dabei natürlich Bittermandelöl und Stilben erhalten, aber kein Isoacetat als solches. Nur aus den Mutterlaugen konnten durch Verseifung Krystalle gewonnen werden, welche wir als Isohydrobenzoïn ansprechen können.

Das Hydroanhydrid weicht somit ganz entschieden in seinem Verhalten zu Essigsäure von dem Isohydroanhydrid ab; es addirt sich leicht mit dieser Säure, während das letztere kaum Additionsfähigkeit zeigt; in ihrem Verhalten zu Essigsäure- und

Benzoësäureanhydrid, sowie zu Benzoësäure stimmen dagegen beide Anhydride einigermafsen überein.

3) *Verhalten der Anhydride gegen Phosphorpentachlorid.* — Beide Anhydride werden in der Kälte von Phosphorpentachlorid nicht angegriffen, in gelinder Wärme tritt Reaction ein, welche sich bei etwa 100° leicht vollendet, ohne dafs Chlorwasserstoff in irgend bemerkenswerther Menge auftritt. Bei der Ausführung der Reaction in gröfserem Mafsstabe wurde das Pentachlorid im Ueberschufs angewandt, die Temperatur allmälig auf 120 bis 130° gesteigert und dann erkalten gelassen; unverändertes Chlorid sowie das entstandene Oxychlorid wurde durch Behandeln des öligen Rückstandes mit kohlensaurem Natron zersetzt, das übrig bleibende chlorhaltige zähe Oel in Alkohol gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Das Reactionsproduct des Hydroanhydrids lieferte sehr bald farblose lange, in kaltem Alkohol schwer, in heifsem leichter lösliche Nadeln, welche anfangs bei 160 bis 180° schmolzen, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aber den Schmelzpunkt 190 bis 192° besafsen. Diese Nadeln stellten sich als identisch mit dem aus Hydrobenzoïn durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhaltenen, bei 192° schmelzenden Chlorid $C_{14}H_{12}Cl_2$ heraus; wie bei diesem, so erniedrigte sich auch hier der Schmelzpunkt nach wiederholtem Schmelzen auf 160 bis 165°, wo er constant blieb.

Aus der Mutterlauge der Nadeln schieden sich neben weiteren Krystallen ölige oder harzige Producte ab, welche aber leicht durch Abspülen mit Aether entfernt werden konnten; durch wiederholtes Lösen und Verdunstenlassen des Aethers konnten sie noch zum Theil in Krystalle verwandelt werden, so dafs nur verhältnifsmäfsig wenig ölige oder harzige Producte erhalten wurden. Diese letzteren Krystallisationen schmolzen nach dem Umkrystallisiren bei 185°, waren also

ohne Frage identisch mit den zuerst erhaltenen Krystallen. Das zweite aus dem Hydrobenzoïn erhaltene Chlorid von 94⁰ Schmelzpunkt *) war hier augenscheinlich nicht entstanden; nach monatelangem Stehen gaben die öligen Producte zwar wieder Krystalle, aber nur die hoch schmelzenden.

Bei dem Isohydroanhydrid verläuft die Reaction äufserlich in derselben Weise, die erhaltenen ölig-harzigen Producte krystallisiren aber schwierig **) und bei dem ersten Versuch wurde beim Umkrystallisiren aus Alkohol nicht ein Chlorid von 192⁰ Schmelzpunkt, sondern ein *ganz anderes Chlorid von 152 bis 154⁰ Schmelzpunkt* erhalten. Dasselbe krystallisirte in derben gut ausgebildeten Krystallen, war in Alkohol leichter löslicher wie das oben erwähnte und schied sich aus verschiedenen Lösungsmitteln wieder in denselben Formen und mit demselben Schmelzpunkt ab.

Aus der Mutterlauge schied sich in reichlicher Menge Harz aus, welches auch nach monatelangem Stehen keine Spur von Krystallisation zeigte, dasselbe mufste aber im Wesentlichen ein Stilbenchlorid sein, mit Silberacetat behandelt und dann verseift gab es Hydro- und Isohydrobenzoïn.

Der bei 152 bis 154⁰ schmelzende Körper mufste uns natürlich in hohem Grade interessiren, wir vermutheten in ihm dasjenige Chlorid, in welches sowohl das bei 192⁰, als auch das bei 94⁰ schmelzende, beim Erhitzen übergehen. Leider ist es uns nicht gelungen, bei einem Versuch, welcher mit gröfseren

*) Siehe die vorhergehende Mittheilung.

**) Einmal haben wir, in der Hoffnung so leichter Krystallisation erreichen zu können, das Reactionsproduct ohne das Oxychlorid zu zerstören, in Ligroïn gelöst, aber ohne jeden Erfolg. Es schied sich nichts aus und als das Ligroïn verdunstet und das übrige Oxychlorid mit Natron entfernt war, wurde nur eine harzige Masse erhalten, die auch nach monatelangem Stehen keine Spur von Krystallisation zeigte, beim Erhitzen mit Silberacetat aber reichliche Mengen von Isohydrobenzoïn neben wenig Hydrobenzoïn lieferte.

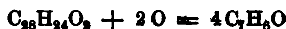
Mengen von Isoanhydrid angestellt wurde, dasselbe wieder zu erhalten. Obgleich wir in ganz derselben Weise verfuhren, liefs sich aus dem Reactionsproduct doch nur das bei 192° schmelzende Chlorid mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften abscheiden; gleichzeitig waren beträchtliche Mengen von harzigen Producten gebildet, welche erst nach zwei Jahren Warzen (87° Schmelzpunkt) gaben; durch Umkrystallisiren erlangten sie den Schmelzpunkt 149 bis 150° und glichen völlig dem Körper von 152 bis 154° Schmelzpunkt. Sie enthalten 6,9 pC. Cl, sind also *kein* Stilbenchlorid, sondern wohl $C_{28}H_{23}OCl$, durch HCl-Abspaltung entstanden aus $C_{28}H_{24}OCl_2$ (Schmelzpunkt 87° ?).

Hydro- und Isohydroanhydrid verhalten sich demnach dem Phosphorpentachlorid gegenüber nicht ganz gleich; das Hydroanhydrid giebt nur das bei 192° schmelzende Chlorid neben wenig Harzproduct; das Isohydroanhydrid giebt dasselbe Chlorid aber mehr Harz ($C_{28}H_{24}OCl_2$?), ganz ähnlich wie auch der zugehörige Alkohol (Isohydrobenzoïn), der bei derselben Reaction weniger Chlorid und mehr Harz liefert als das Hydrobenzoïn.

4) *Verhalten der Anhydride gegen Chromsäure.* — Wir erwarteten, dafs beide Anhydride, gleichgültig ob sie als Aether oder wirkliche Anhydride anzusehen seien, sich einer Mischung von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure gegenüber ähnlich verhalten würden, wie die beiden zugehörigen Alkohole, also entsprechend den Gleichungen :



$$C_{14}H_{12}O + O = 2\,C_7H_6O$$



$$C_{28}H_{24}O_2 + 2\,O = 4\,C_7H_6O$$

Bittermandelöl geben würden. Diese Annahme mufste um so berechtigter erscheinen, als auch die nahe verwandten Körper : Benzoïn, Benzil und Stilben unter der Einwirkung obiger Mischung in Verbindungen mit 7 At. Kohlenstoff (Bittermandelöl resp. Benzoësäure) zerfallen und die Anhydride selbst schon durch Erhitzen in Bittermandelöl und Stilben zerlegt werden.

Der Versuch hat ergeben, dafs beide Anhydride von der Oxydationsmischung sehr langsam angegriffen werden; erst bei andauerndem Kochen entstehen geringe Quantitäten von Benzoësäure neben dem unten zu beschreibenden Oxydationsproduct $C_{28}H_{22}O_8$; von einer Reaction im Sinne obiger Gleichungen kann nicht die Rede sein.

Wir haben dann als Oxydationsmittel in Eisessig gelöste Chromsäure angewandt und mit dieser Lösung in der That gute Resultate erhalten. Die Anhydride gehen indessen durch Chromsäure nicht in Verbindungen mit 7 At. Kohlenstoff über, man erhält vielmehr aus beiden als Hauptproduct eine Verbindung $C_{28}H_{22}O_8$ neben Benzoësäure und anderen Nebenproducten, und zwar entsteht *aus beiden Anhydriden ein und dieselbe Verbindung* $C_{28}H_{22}O_8$; weder in chemischer noch in physikalischer Hinsicht weicht die aus dem Hydroanhydrid erhaltene von der aus Isohydroanhydrid dargestellten ab.

Zur Ausführung der Oxydation übergiefst man die Anhydride in Mengen von 1 Grm. mit 20 bis 30 CC. Eisessig, erwärmt auf dem Sandbade bis nahe zum Kochen und fügt nun die Chromsäure entweder in Eisessig gelöst oder was bequemer ist, in Substanz hinzu, bis die Flüssigkeit eben einen Stich ins bräunliche zeigt. Dieser Punkt wird rasch erreicht, in wenigen Minuten ist die Oxydation, ohne dafs starke Kohlensäureentwickelung stattfindet, beendet; man verdünnt mit viel Wasser und läfst einige Zeit stehen. Die Oxydationsproducte setzen sich als harzige oder krystallinische Masse ab, die durch Abgiefsen und Abspülen mit Wasser leicht von der essigsauren Lösung getrennt werden kann; letztere enthält neben Benzoësäure nur sehr geringe Mengen der anderen Oxydationsproducte und kann unberücksichtigt bleiben.

Zur Reinigung wird das ausgeschiedene Oxydationsproduct aus heifsem Alkohol umkrystallisirt; die ersten Krystallisationen bestehen in der Regel nur aus der Verbindung $C_{28}H_{22}O_8$,

welche in kleinen Blättchen ausfällt, die späteren sind etwas verunreinigt und müssen durch Umkrystallisiren gereinigt werden. — Die letzten alkoholischen Mutterlaugen enthalten neben harzigen Producten noch einen gut charakterisirten Körper in geringer Menge, welcher sich auf Zusatz von Wasser meistens ölig abscheidet, bei längerem Stehen krystallinisch erstarrt und dann nach dem Auspressen durch Umkrystallisiren aus Benzol und Petroleumäther gereinigt werden kann. Derselbe entsteht sowohl aus Hydro- als auch aus Isohydroanhydrid. Aus einem Gemisch von Ligroïn und Benzol umkrystallisirt, bildet er dicke farblose Nadeln, welche bei 143 bis 144° schmelzen, aus heifsem alkoholhaltigem Wasser krystallisirt, breite glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 144 bis 145°. Wie es scheint ist dieser Körper, von dem wir zur Analyse nicht genügend erhielten, identisch mit einem noch zu erwähnenden Reductionsproduct der Verbindung $C_{28}H_{22}O_3$.

In Bezug auf Oxydationsproducte verhalten sich danach die Anhydride völlig gleich; beide liefern Benzoësäure, den bei 144° schmelzenden Körper und die Verbindung $C_{28}H_{22}O_3$; die Menge dieser einzelnen Producte ist aber, obgleich unter denselben Bedingungen gearbeitet wurde, nicht gleich. Aus 5 Grm. Isohydroanhydrid wurden erhalten 3 Grm. $C_{28}H_{22}O_3$, 0,3 bis 0,4 Grm. Benzoësäure und sehr wenig bei 144° schmelzende Krystalle; aus 1 Grm. bei einem zweiten Versuch 0,52 Grm. $C_{28}H_{22}O_3$; 5 Grm. Hydroanhydrid lieferten dagegen 1,7 Grm. $C_{28}H_{22}O_3$, 0,8 bis 0,9 Benzoësäure und ziemlich viel Krystalle von 144° Schmelzpunkt; 1 Grm. gab 0,3 Grm. $C_{28}H_{22}O_3$.

Die Verbindung $C_{28}H_{22}O_3$, welche bei beiden Anhydriden das Hauptproduct bildet, ist in Benzol und Chloroform leicht löslich, in Petroleumäther sehr schwer löslich. Kalter Alkohol löst dieselbe ebenfalls schwer, leichter löst sie sich in heifsem und krystallisirt dann beim Erkalten in wenig charakteristi-

schen, feinen, sehr leichten Nädelchen oder Blättchen, welche bei 154,5 bis 155⁰ schmelzen.

Bei der Elementaranalyse stellte sich der Körper als schwer verbrennlich heraus; mit gepulvertem CuO und mit chromsaurem Blei wurden keine stimmenden Zahlen erhalten, besser waren die Resultate bei Verbrennungen im Sauerstoffstrom, doch blieb auch hier unter Umständen etwas Kohlenstoff unverbrannt. Die ersten Analysen gaben zu wenig, die späteren in derselben Röhre ausgeführten zu viel Kohlenstoff, während die für Wasserstoff erhaltenen Zahlen überall gut stimmen.

A. *Oxydationsproduct aus Hydroanhydrid.*

I.	0,1701 Grm.	lieferten	0,5037	CO_2 und	0,0864	H_2O.
II.	0,202	„	0,615	„ „	0,1062	„
III.	0,2096	„	0,6375	„ „	0,1074	„

	I.	II.	III.	Mittel
C	80,76	83,02	83,01	82,26
H	5,64	5,84	5,67	5,71.

B. *Oxydationsproduct aus Isohydroanhydrid.*

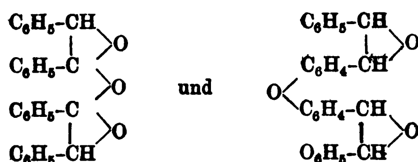
I.	0,1808 Grm.	lieferten	0,5372	CO_2 und	0,0901	H_2O.
II.	0,2375	„	0,727	„ „	0,1184	„
III.	0,2006	„	0,6108	„ „	0,1039	„
IV.	0,2016	„	0,6153	„ „	0,1054	„

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
C	81,03	83,36	83,04	83,26	82,67
H	5,58	5,53	5,6	5,8	5,61.

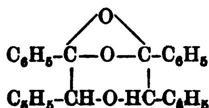
Die Formel $C_{28}H_{22}O_3$ verlangt :

C	82,75
H	5,41.

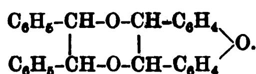
Das Auftreten einer Verbindung $C_{28}H_{22}O_3$ als Hauptproduct bei der Oxydation der Anhydride läfst für letztere die einfachste und auch zunächst liegende Formel $C_{14}H_{12}O$ weniger wahrscheinlich erscheinen wie die zweite $C_{28}H_{24}O_2$. Bei Zugrundelegung der ersten Formel müfste man annehmen, dafs 2 Mol. des Anhydrids je 1 At. Wasserstoff verlören und dafs die Reste durch das hinzutretende Atom Sauerstoff zusammengehalten würden, man hätte dann die Wahl zwischen den Formeln :



von denen die erstere als die wahrscheinlichere hingestellt werden mufs. Bei Annahme der Formel $C_{28}H_{24}O_3$ für die Anhydride hat man von vornherein ein Molecul mit 28 At. Kohlenstoff, und die Ersetzung von 2 At. Wasserstoff durch 1 At. Sauerstoff geht innerhalb dieses Moleculs vor sich, ein Vorgang, welcher an sich wahrscheinlicher ist, als die während der Oxydation eintretende Bindung zweier Reste durch Sauerstoff. Am nächsten würde dann wohl die Formel :

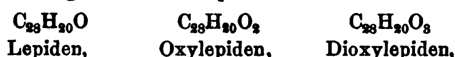


liegen, weniger plausibel erscheint die Formel :



Wir haben mit dieser Verbindung des schwierig zu beschaffenden Materials wegen vorläufig nur wenig Versuche anstellen können und müssen daher von der Aufstellung einer rationellen Formel resp. von einer Entscheidung zwischen den obigen Formeln absehen. Unsere Versuche beschränken sich auf eine energische Oxydation mit Chromsäure und eine Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor; erstere wurde ausgeführt um zu sehen ob eine weitere Einführung von Sauerstoff möglich sei oder ob ein Zerfallen des Moleculs unter Bildung von Benzoësäure oder Benzophenon eintrete; letztere um den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff kennen zu lernen, welcher den obigen Formeln zufolge Dibenzyl sein mufste, bei dem etwaigen Eintreten von Kohlenstoffbindungen während der Oxydation der Anhydride aber auch complicirterer Natur sein konnte.

Bei längerem Kochen der Verbindung $C_{28}H_{22}O_3$ mit Chromsäure in Eisessiglösung bildet sich in der That ein neuer Körper, eine Oxydation des Moleculs zu Benzoësäure oder Benzophenon scheint nicht stattzufinden. Dieser Körper krystallisirt aus Alkohol in grofsen tafelförmigen Krystallen, welche bei 97 bis 98° schmelzen; seine Zusammensetzung haben wir noch nicht ermittelt, vermuthen aber, dafs er der Formel $C_{28}H_{20}O_4$ oder $C_{28}H_{20}O_3$ entspricht; in diesem Falle würde man vom Hydro- oder Isohydrobenzoïn ausgehend die folgenden Verbindungen haben : $C_{28}H_{24}O_2$, $C_{28}H_{22}O_3$, $C_{28}H_{20}O_3$ resp. $C_{28}H_{20}O_4$; man darf wohl annehmen, dafs dieselben in nahen Beziehungen stehen zu den sogenannten Lepidenderivaten :



$C_{28}H_{20}O$	$C_{28}H_{20}O_2$	$C_{28}H_{20}O_3$
Lepiden,	Oxylepiden,	Dioxylepiden,

welche aus Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$ erhalten werden können und welche sich ebenfalls durch höchst eigenthümliche Isomerieverhältnisse auszeichnen.

Die Reduction wurde nach der von Graebe angegebenen Methode mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor ausgeführt. Je 1 Grm. der Verbindung $C_{28}H_{20}O_3$ wurde mit 0,5 Grm. Phosphor und 2,5 Grm. Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gewicht in Röhren eingeschlossen und 10 bis 12 Stunden auf 200° erhitzt, die feste Verbindung war jetzt verschwunden, auf der wässerigen Jodwasserstoffsäure schwamm eine ölige Schicht, welche nach dem Oeffnen der starken Druck zeigenden Röhren sehr bald erstarrte und dann durch Abfiltriren und Auswaschen von der Säurelösung getrennt wurde. Beim Umkrystallisiren aus Aether zeigte sich bald, dafs zwei Verbindungen vorlagen, eine gegen 50° schmelzende, den Geruch des Dibenzyls zeigend und eine über 100° schmelzende geruchlose. Beide liefsen sich leicht durch Destillation mit Wasserdämpfen trennen, die niedrig schmelzende destillirte über und konnte am Schmelzpunkt (51 bis 52°) und den übrigen Eigenschaften

leicht als *Dibenzyl* erkannt werden, die zweite blieb im Rückstande und wurde durch Umkrystallisiren aus heifsem sehr verdünntem Alkohol gereinigt.

Sie krystallisirt bei raschem Abkühlen in nadelförmigen Krystallen, bei langsamem Abkühlen in breiten glänzenden Blättchen, die häufig zu sehr langen breiten gezackten Nadeln sich aneinander reihen. Letzteres findet namentlich statt, wenn dem Wasser nur wenig Alkohol zugesetzt wird. Die Verbindung schmilzt bei 144 bis 145°, ist in Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich; weniger leicht löst sie sich in Ligroïn. Allem Anscheine nach ist dieselbe identisch mit dem in geringer Menge bei der Oxydation der Anhydride entstehenden Körper, letzterer zeigt denselben Schmelzpunkt und verhält sich gegen Lösungsmittel ganz ähnlich.

Diese Identität war uns insofern überraschend, als wir in der fraglichen Verbindung ein zwischen dem Dibenzyl und dem Körper $C_{28}H_{22}O_{8}$ stehendes Product $C_{28}H_{22}O$ vermutheten, welches bei weiterer Reduction Dibenzyl geben sollte; ein solcher Körper konnte aber nicht wohl bei der Oxydation der Anhydride auftreten.

Die Analyse hat denn auch ergeben, dafs hier eine ganz andere Verbindung vorliegt, welche nicht durch eine einfache Reduction entstanden sein kann.

Zwei Analysen, im Sauerstoffstrom ausgeführt, ergaben die folgenden Werthe :

I. 0,2506 Grm. Substanz lieferten 0,7310 CO_2 und 0,1332 H_2O.

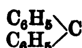
II. 0,1738 „ lieferten 0,5091 CO_2 und 0,0924 H_2O.

Daraus ergiebt sich die Formel :

	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	80,00	79,72	79,86
H	5,77	5,92	5,90.

Ein so zusammengesetzter Körper läfst sich in keine einfachen Beziehungen zu einem von der Formel $C_{28}H_{22}O_{8}$ bringen;

es müssen hier complicirtere Reactionen vor sich gegangen sein, möglicherweise auch gleichzeitige Umlagerungen. Letzteres wird durch das Verhalten der Verbindung $C_{15}H_{18}O_2$ bei der Oxydation mit Chromsäure wahrscheinlich; man erhält als Hauptproduct *Benzophenon*, wodurch das Vorhandensein der Gruppe :



höchst wahrscheinlich gemacht wird *).

Eine derartige Umlagerung konnte bei der Reduction durch die Jodwasserstoffsäure bewirkt worden sein; um dieses zu prüfen, haben wir das Oxydationsproduct $C_{28}H_{22}O_3$ mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gewicht einige Stunden auf 160 bis 170° erhitzt, die Einwirkung dann unterbrochen und den Röhreninhalt untersucht. Es fand sich auch hier Dibenzyl und neben demselben ölige mit Wasserdämpfen flüchtige Verbindungen, dagegen nicht der Körper $C_{15}H_{18}O_2$, gleichzeitig war ein grofser Theil verharzt worden.

Von weiteren Versuchen haben wir für beide Verbindungen absehen müssen und haben auch geglaubt, dieses um so eher thun zu können, als es sich für uns wesentlich um die Beziehungen der beiden Anhydride resp. ihrer zugehörigen Alkohole und nicht um einzelne vorläufig kein gröfseres Interesse verdienende Verbindungen handelte.

5) *Verhalten der Anhydride gegen Jodwasserstoff und Phosphor.* — Die Reduction der Anhydride zu einem Kohlenwasserstoff mufste, wenn die Reduction auch nur einigermafsen glatt verlief, wichtige Anhaltungspunkte ergeben; sie mufste darthun, ob beide Anhydride sich von ein und demselben Koh-

*) Ganz ebenso verhält sich der bei der Oxydation der Anhydride erhaltene Körper von 144 bis 145° Schmelzpunkt; er liefert ebenfalls Benzophenon.

lenwasserstoffe ableiten und ob ihre Bildung aus den zweiwerthigen Alkoholen ohne Umlagerung erfolgt.

Ganz glatt sind nun allerdings die von uns erhaltenen Resultate nicht, aber sie erlauben doch mit grofser Bestimmtheit den Schlufs, dafs beide Anhydride auf denselben Kohlenwasserstoff, auf das bekannte Dibenzyl C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5, welches auch den Alkoholen zu Grunde liegt, zurückgeführt werden müssen, dafs ihre Bildung also ohne Umlagerung erfolgt.

Die Reduction wurde in der von Graebe angegebenen Weise ausgeführt; die Anhydride wurden mit rothem Phosphor und der nöthigen Menge Jodwasserstoff von 1,7 spec. Gewicht in Röhren eingeschlossen und etwa acht Stunden auf 200^0 erhitzt; der Phosphor war jetzt gröfstentheils verschwunden und in den Röhren starker Druck vorhanden. Der Inhalt wurde mit Wasser verdünnt, die Säure mit kohlensaurem Natron gesättigt und dann das Ganze mit Wasserdampf destillirt; es ging in reichlicher Menge bei beiden Anhydriden ein Oel über, welches bald krystallinisch erstarrte, während in dem Destillationsgefäfs neben etwas harzigen Nebenproducten unveränderte Substanz zurückblieb. Die überdestillirte krystallinische Masse wurde, um anhaftendes Oel zu entfernen, abgeprefst und aus Aether umkrystallisirt; aus beiden Anhydriden wurden auf diese Weise Krystalle erhalten, welche in jeder Beziehung übereinstimmten; sie schmolzen bei 51 bis 52^0 und waren identisch mit *Dibenzyl*, das zum Vergleich dargestellt wurde; durch Behandeln mit Salpetersäure wurden sie in ein Nitroderivat übergeführt, welches identisch war mit dem aus Dibenzyl dargestellten Dinitrodibenzyl.

Das bei der Reduction in geringer Menge gleichzeitig entstandene Oel wurde nicht fest; bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure gab es Benzophenon, es scheint somit durch die starke Jodwasserstoffsäure neben der Reduc-

tion eine Umlagerung (Pinakolinreaction, vgl. die folgenden Versuche) bewirkt worden zu sein.

Hier zeigen beide Anhydride ähnlich wie bei der Oxydation dasselbe Verhalten, sie geben dasselbe Reductionsproduct, Dibenzyl.

Verhalten der Anhydride gegen verdünnte Schwefelsäure, concentrirte Salzsäure und Benzoylchlorid in höherer Temperatur.

Die Einwirkung der genannten Reagentien auf die Anhydride wurde hauptsächlich deshalb studirt, um die Beziehungen derselben zu dem gleichzeitig aus den Hydrobenzoïnen entstehenden isomeren flüssigen Product, dem Diphenylaldehyd, festzustellen. Unserer oben eingehend auseinander gesetzten Ansicht zufolge können die Anhydride als intermediäre Producte angesehen werden; sie sind dann den von W. Thörner und dem Einen von uns *) neuerdings untersuchten α-Pinakolinen des Benz- und Tolylphenylpinakons an die Seite zu stellen und müssen wie diese durch verschiedene Reagentien in die β-Pinakoline, hier Diphenylaldehyd, übergeführt werden können.

Diefs ist in der That der Fall, nur gelingt die Umwandlung bedeutend schwieriger wie bei den genannten α-Pinakolinen; es ergiebt sich dieses schon aus dem Verhalten gegen Fünffach-Chlorphosphor, welcher die Anhydride ohne Umlagerung in Chloride überführen kann, während α-Benz- und Tolylphenylpinakolin unter dem Einflufs desselben Reagens leicht in die β-Pinakoline übergehen.

Mit 20 procentiger Schwefelsäure können die Anhydride stundenlang ohne Veränderung gekocht werden; auch beim

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1473; **11**, 65 und 1396.

längeren Erhitzen auf 160 bis 170° im geschlossenen Rohr war wenig Einwirkung zu beobachten, erst bei 200 bis 210° trat Veränderung ein, die Anhydride waren in dickflüssige Oele verwandelt, welche mit Wasserdämpfen überdestillirt werden konnten und welche sich Reagentien gegenüber (Natriumdisulfit, Chromsäuremischung) ganz genau wie der *Diphenylaldehyd* verhielten (vgl. unten). In dem mit Wasser nicht flüchtigen Theil der Producte schien noch etwas unverändertes Anhydrid vorhanden zu sein; Stilben und Bittermandelöl konnten nicht bemerkt werden, obgleich die Zersetzungstemperatur der Anhydride erreicht worden war.

Leichter wie 20 procentige Schwefelsäure wirkt concentrirte Salzsäure (1,19 spec. Gewicht) ein; schon beim Kochen im offenen Rohr ist Umwandlung bemerkbar; der Sicherheit wegen wurde auf 160 bis 170° erhitzt und dann mit Wasserdämpfen destillirt. Bei beiden Anhydriden gingen jetzt neben öligen Producten feste krystallisirte Körper über, welche leicht durch Lösen in Aether, Verdunstenlassen u. s. w. vom Oel getrennt werden konnten. Die Krystalle waren *Hydrobenzoïnchlorid*, schmolzen aber etwas niedriger (182°); das gleichzeitig mit übergegangene Oel zeigte das Verhalten des *Diphenylaldehyds*; im Rückstand von der Destillation waren nur harzige Producte geblieben, welche mit Chromsäure oxydirt, *Benzophenon* ergaben. Die Salzsäure wirkt also auf beide Anhydride einerseits wie die Schwefelsäure, d. h. pinakolisirend, andererseits wie PCl_5, sie bringt an Stelle von Sauerstoff 2 At. Chlor.

Das Benzoylchlorid, welches die oben erwähnten α-Pinakoline leicht in die β-Modificationen umwandelt, reagirt auf die Anhydride in anderer Weise; es wirkt genau wie Fünffach-Chlorphosphor ein und führt dieselben in das bei 192° schmelzende Hydrobenzoïnchlorid über.

Die Einwirkung verläuft beim Siedepunkt des Benzoylchlorids ziemlich rasch; nach dem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich beim Hydroanhydrid das Chlorid in concentrisch gruppirten Nadeln ab und aus der abgegossenen braunen Flüssigkeit können nach dem Zerstören des Benzoylchlorids mit kohlensaurem Natron neue Quantitäten gewonnen werden, doch bleiben immer noch erhebliche Mengen von harzigen unkrystallisirbaren Producten übrig.

Beim Isohydrobenzoïnanhydrid ist die Menge des entstandenen Chlorids geringer, die der Harzproducte gröfser; das erstere scheidet sich nicht beim Erkalten ab, sondern kann erst nach dem Entfernen des Benzoylchlorids gewonnen werden.

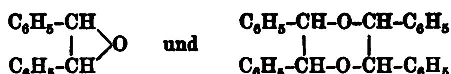
Beide Chloride sind unter sich und mit dem in der vorigen Abhandlung beschriebenen völlig identisch; sie schmelzen nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 192° und erniedrigen ihren Schmelzpunkt nach dem Erhitzen über 200° auf 160 bis 165°.

Wie Benzoylchlorid scheint sich nach Limpricht und und Schwanert's Versuchen *) auch Acetylchlorid in höherer Temperatur zu verhalten; die von denselben aus dem einen Anhydrid erhaltenen bei 185° schmelzenden Krystalle sind gewifs nichts anderes als α-Chlorid.

Die mitgetheilten Versuche zeigen, dafs die Anhydride in ihren Reactionen fast vollständig übereinstimmen, sie legen die Vermuthung nahe, dafs die Beziehungen derselben untereinander denen der beiden Alkohole analog sind, und dafs, wenn diese letzteren als Formen desselben Körpers angesehen werden müssen, dieses auch bei den Anhydriden der Fall sein mufs. Etwas anders liegt die Sache nur insofern, als hier von vornherein Polymerie nicht ausgeschlossen ist. Wie schon erwähnt wurde, können durch Wasseraustritt aus dem Körper $C_{14}H_{12}(OH)_2$ zwei verschiedene Verbindungen : $C_{14}H_{12}O$ und

*) Diese Annalen **160**, 192.

$C_{28}H_{24}O_2$ entstehen, und es ist daher möglich, dafs wenn auch Hydro- und Isohydrobenzoïn als chemisch identisch angesehen werden müssen, die entsprechenden Aldehyde doch verschieden sind und durch die Formeln :



ausgedrückt werden müssen.

Das verschiedene Verhalten gegen Essigsäure macht eine solche Annahme nicht ganz unwahrscheinlich; das Hydroanhydrid würde, da es leicht in den Essigäther übergeht, der einfacheren Formel entsprechen. Die übrigen Reactionen stehen aber im Widerspruch mit einer derartigen Auffassung; die Bildung des Körpers $C_{28}H_{22}O_3$ aus beiden Anhydriden durch Oxydation, die gleichzeitige Bildung einer zweiten Verbindung, welche sich aufserdem noch durch Reduction aus beiden Anhydriden erhalten läfst und nach der Formel $C_{15}H_{13}O_3$ zusammengesetzt ist, das Verhalten gegen Phosphorpentachlorid, Benzoylchlorid u. s. w. führen zunächst zu derselben rationellen Formel und dann mufs die verdoppelte 28 At. Kohlenstoff enthaltende als die wahrscheinlichste angesehen werden. Beide Anhydride sind wie die Alkohole dann Formen einer einzigen chemischen Verbindung.

Wir müssen vorläufig bei dieser Ansicht stehen bleiben, gegen welche das nicht absolut gleiche Verhalten beider Körper geltend gemacht werden kann, in ganz ähnlicher Weise, wie dieses auch schon bei den Alkoholen hervorgehoben wurde.

Untersuchung der Aldehyde aus Hydro- und Isohydrobenzoïn.

Aus theoretischen Gründen haben wir von vornherein die bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure aus den Hydrobenzoïnen entstehenden flüssigen Producte für den Aldehyd der Diphenylessigsäure gehalten; die mit jenen Pro-

ducten angestellten Versuche bestätigen diese Ansicht, wenn sich auch nicht läugnen läfst, dafs einige der erhaltenen Resultate nicht bei einem Körper erwartet werden konnten, welcher durch die Formel $(C_6H_5)_2CH\text{-}COH$ ausgedrückt werden mufs.

Ob die aus dem *Hydro- und Isohydrobenzoïn* entstehenden flüssigen Aldehyde in jeder Beziehung d. h. physikalisch und chemisch identisch sind, oder ob auch zwischen ihnen ähnliche Verschiedenheiten obwalten, wie zwischen den Anhydriden, haben wir mit völliger Sicherheit nicht entscheiden können. Es ist uns nicht möglich gewesen, gröfsere Mengen der Aldehyde in absolut reinem Zustande zu erhalten und die physikalischen Eigenschaften derselben, auf welche es hier allein ankommt, haben deshalb nicht ermittelt werden können. Unserer Ansicht nach dürfen beide Aldehyde als identisch angesehen werden.

Bei der Untersuchung der Aldehyde mufsten wir natürlich ein Hauptgewicht auf die Ueberführung derselben in die gut bekannte Diphenylessigsäure legen, weil die Bildung dieser Säure der einfachste Beweis für die angenommene Constitution der betreffenden Verbindungen war. Es ist uns aber nicht gelungen, eine glatte Ueberführung zu erreichen; bei Anwendung verschiedener Oxydationsmittel entstand immer *Benzophenon* und nur mit Hülfe von alkoholischem Kali war es möglich, *Diphenylessigsäure* aus den Aldehyden darzustellen, aber die Säure war bei dieser Reaction nur Nebenproduct, als Hauptproduct bildete sich merkwürdigerweise *Benzhydrol* neben *Diphenylmethan* und anderen nicht näher zu charakterisirenden Substanzen. Trotz dieses eigenthümlichen Verhaltens ist es nicht möglich, für die betreffenden flüssigen Producte eine andere Formel anzunehmen, wie die schon mehrfach erwähnte.

Diphenylaldehyd, $C_{14}H_{12}O$. $(C_6H_5)_2$-CH-COH.

Frisch aus den beiden Hydrobenzoïnen bereitet und mit Wasserdämpfen überdestillirt bildet derselbe ein farbloses ziemlich dünnflüssiges Oel, welches ohne Farbenveränderung unter dem Wasser aufbewahrt werden kann. Im trockenen Zustand, durch Ausschütteln des wässerigen Destillats mit Aether, Trocknen der Aetherlösung mit Chlorcalcium, Abdestilliren des Aethers und längeres Erhitzen auf 80 bis 90° im Wasserstoffstrom erhalten, nimmt er bald eine gelbliche Farbe an und wird dickflüssiger; er ist etwas schwerer wie Wasser, darin so gut wie unlöslich, leicht löslich dagegen in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform; bei etwa 315° kocht der Aldehyd unter geringer Zersetzung; bei längerem Kochen tritt Abspaltung von Wasser ein.

Die Elementaranalysen haben keine befriedigenden Zahlen ergeben, der Kohlenstoff wurde immer zu gering gefunden, was vielleicht durch unvollständige Verbrennung oder wahrscheinlicher durch theilweise Veränderung beim Aufbewahren hervorgerufen worden ist.

Der aus Hydrobenzoïn erhaltene Aldehyd im Sauerstoffstrom verbrannt ergab:

I.	0,2288 Grm.	lieferten	0,7081 CO_2	und	0,1204 H_2O.
II.	0,2405 „	„	0,7482 „	„	0,1303 „
III.	0,1956 „	„	0,6051 „	„	0,1104 „

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	84,4	84,8	84,3
H	5,86	6,02	6,27.

Bei dem Isohydroaldehyd wurde erhalten:

I. 0,2355 Grm. lieferten 0,1360 H_2O, die CO_2-Bestimmung verunglückte.

II.	0,2468 Grm.	lieferten	0,7545 CO_2	und	0,1393 H_2O.
III.	0,1858 „	„	0,5774 „	„	0,1033 „

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	—	83,5	85,00
H	6,4	6,28	6,19.

Die Formel $C_{14}H_{12}O$ verlangt dagegen 85,71 pC. C und 6,13 pC. H *).

Eine eigenthümliche Veränderung erleiden die Aldehyde beim Aufbewahren : nach mehrwöchentlichem Stehen beginnt bei beiden die Ausscheidung kleiner nadelförmiger Krystalle und die Oele verwandeln sich allmälig in einen dicken Krystallbrei, während sich gleichzeitig ein stechender Geruch bemerkbar macht. Durch Abspülen mit wenig Aether und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol können die Krystalle leicht gereinigt werden; die aus dem Hydroaldehyd erhaltenen schmolzen bei 212 bis 214°, die aus Isohydroanhydrid abgeschiedenen bei 167 bis 168°. Ueber die Natur und Zusammensetzung dieser Krystalle sind wir noch ganz im Unklaren, nur mit kleinen Mengen haben wir Analysen ausführen können.

0,0438 Grm. der bei 212 bis 214° schmelzenden Krystalle lieferten 0,1175 CO_2 und 0,0295 H_2O = 73,15 pC. C und 7,59 pC. H.

0,0249 Grm. der bei 167 bis 168° schmelzenden Verbindung lieferten 0,075 CO_2 und 0,0166 H_2O = 81,92 pC. C und 7,39 pC. H.

Bei einem zweiten Versuch mit dem aus Hydrobenzoïn dargestellten Aldehyd erhielten wir merkwürdigerweise nicht den bei 212 bis 214° schmelzenden Körper, sondern einen bei 166 bis 167° schmelzenden, welcher ganz übereinstimmte mit dem aus Isoaldehyd erhaltenen.

Die Analyse ergab :

0,0882 Grm. lieferten 0,2658 CO_2 und 0,0508 H_2O = 82,2 pC. C und 6,39 pC. H.

Diese Analyse stimmt mit der oben mitgetheilten, was den Kohlenstoff anbetrifft, ziemlich überein, giebt aber den Wasserstoffgehalt um 1 pC. niedriger, was wohl aus der bei der ersten Analyse angewandten sehr kleinen Menge erklärt werden kann.

---

*) Limpricht und Schwanert fanden bei mit Wasserdämpfen destillirtem Oel 85,1 pC. C und 6,2 pC. H.

Die Bildung dieser festen Producte findet augenscheinlich unter Abspaltung von HCOH statt, welches sich weiter zu HCOOH (Ameisensäure) oxydirt; die über den Aldehyden befindlichen Dämpfe riechen sehr stechend, röthen Lackmuspapier und reduciren ammoniakalische Silberlösung. Wir glaubten deshalb anfangs, die betreffenden Körper seien Kohlenwasserstoffe, entstanden nach der Gleichung :



$$2\,(C_6H_5)_2CH\text{-}COH + O_2 = (C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)_2 + 2\,HCOOH.$$

Die Analysen lassen aber mit Sicherheit erkennen, dafs sauerstoffhaltige Körper vorliegen, deren Bildung wahrscheinlich durch die freiwerdende HCOH-Gruppe vielleicht unter gleichzeitigem Einflufs von Sauerstoff vor sich geht. Neben der genannten Verbindung haben wir nämlich noch mit Leichtigkeit gröfsere Mengen von Benzophenon erkennen können, dessen Bildung durch die Gleichung :



$$(C_6H_5)_2CH\text{-}COH + O = (C_6H_5)_2CO + HCOH$$

ausgedrückt werden kann.

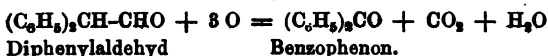
Der bei 212 bis 214° schmelzende Körper ist sauerstoffreicher als der bei 167 bis 168° schmelzende und dürfte als ein weiteres Product der Einwirkung angesehen werden können. Mit der Oxydationsmischung geben beide Verbindungen *Benzophenon;* mit Acetylchlorid die bei 167 bis 168° schmelzende kleine leicht lösliche Nadeln, welche bei 125 bis 130° schmelzen, was auf die Anwesenheit einer OH-Gruppe deutet.

Mit saurem schwefligsaurem Natron verbinden sich die Aldehyde, wenn sie mit einer concentrirten Lösung desselben unter schwachem Erwärmen geschüttelt werden, zu langen feinen weifsen Nadeln, welche in Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich sind und von kohlensaurem Natron unter Abscheidung der Aldehyde zerlegt werden. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich auf Zusatz von Aether kleine concentrisch gruppirte Nadeln oder Warzen ab, die nach einiger Zeit zerfallen. Die ätherische Lösung enthält

dann einen natronfreien Körper, welcher aus Hydroaldehyd dargestellt und aus Alkohol mehrfach umkrystallisirt bei 195 bis 202° schmolz, aus Isohydroaldehyd erhalten und anscheinend weniger vollständig rein bei 180 bis 190°. Vielleicht liegt hier ein Condensationsproduct vor, doch könnten die Körper auch identisch mit den durch freiwillige Zersetzung der Aldehyde sich bildenden Verbindungen sein. Wir haben zu wenig erhalten, um weitere Versuche anstellen zu können.

Verhalten der Aldehyde gegen Oxydationsmittel.

Als Oxydationsmittel haben wir feuchtes Silberoxyd, übermangansaures Kali, verdünnte Chromsäure und die Mischung von chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure in Anwendung gebracht. Beide Aldehyde verhalten sich gegen dieselben völlig gleich, sie werden zu Benzophenon und Kohlensäure oxydirt; die Reaction verläuft glatt, als Nebenproduct entstehen durch weitere Oxydation des Benzophenons nur kleine Mengen von Benzoësäure:



$$(C_6H_5)_2CH\text{-}CHO + 3\,O = (C_6H_5)_2CO + CO_2 + H_2O$$

Diphenylaldehyd Benzophenon.

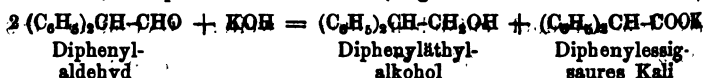
Der directe Uebergang der Aldehyde in Benzophenon, ohne dafs Diphenylessigsäure als erstes Oxydationsproduct beobachtet werden konnte, ist bei Anwendung der drei letzten Oxydationsmittel leicht verständlich, da die genannte Säure unter diesen Umständen nicht beständig sein kann, nicht aber bei der Verwendung des Silberoxyds als Oxydationsmittel. Das diphenylessigsaure Silber, welches entstehen müfste, ist keineswegs so sehr unbeständig; es ist aber möglich, dafs sich dieses Salz nicht so leicht aus dem Oxyd und der Säure bildet oder dafs die Säure im Moment, wo sie entsteht, leichter angreifbar ist.

Die Bildung von Benzophenon bei den verschiedenen Oxydationen zeigt, dafs die Gruppe $(C_6H_5)_2C$ in den Oelen

enthalten sein mufs; die Eigenschaft derselben sich mit saurem schwefligsauren Natron zu vereinigen, deutet auf das gleichzeitige Vorhandensein der Gruppe CHO hin, so dafs auch ohne die Ueberführung in Diphenylessigsäure die gegebene Formel für die öligen Producte als die wahrscheinlichste hingestellt werden mufs.

Verhalten der Aldehyde gegen alkoholisches Kali.

Da es uns nicht gelingen wollte, durch die gewöhnlichen Oxydationsmittel die Aldehyde in Diphenylessigsäure überzuführen, so haben wir dieses Ziel durch Erhitzen mit alkoholischem Kali zu erreichen gesucht. Dieses Reagens führt bekanntlich einige aromatische Aldehyde, z. B. Benzaldehyd, Cuminaldehyd, ziemlich glatt in Benzoësäure und Benzylalkohol, resp. Cuminsäure und Cuminalkohol über; eine ähnliche Reaction, entsprechend der Gleichung :



$$2\,(C_6H_5)_2CH{-}CHO + KOH = (C_6H_5)_2CH{-}CH_2OH + (C_6H_5)_2CH{-}COOK$$

Diphenylaldehyd — Diphenyläthylalkohol — Diphenylessigsaures Kali

hofften wir mit dem Diphenylaldehyd durchführen zu können. Diefs ist aber nicht der Fall, wir haben den Diphenyläthylalkohol gar nicht und die Diphenylessigsäure nur in kleiner Menge erhalten können, als Hauptproducte traten Benzhydrol und Diphenylmethan auf. Es will daher fast scheinen, als reagirten nur diejenigen aromatischen Aldehyde, welche die Aldehydgruppe in unmittelbarer Bindung mit dem Benzolring enthalten in angegebener Weise mit alkoholischem Kali, während diejenigen, welche als substituirte Aldehyde der Fettreihe angesehen werden können, complicirte Umwandlungen erleiden.

Die Einwirkung selbst wurde so ausgeführt, dafs je 5 Grm. der Aldehyde mit überschüssigem alkoholischen Kali (1 Grm. KOH und 4 Grm. Alkohol) im geschlossenen Rohr 2 bis 3 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt wurden, der klare Inhalt der Röhren wurde dann durch Abdampfen von dem

gröfsten Theil des Alkohols befreit und der Rückstand mit Wasser versetzt, wodurch ein braunes bald krystallinisch erstarrendes Oel abgeschieden wurde. Nach dem Abwaschen und Abpressen können die Krystalle durch Umkrystallisiren aus Ligroïn gereinigt werden, besser ist es, sie zuvor mit Wasserdämpfen zu destilliren und dann erst umzukrystallisiren.

Der Körper wird meist in feinen langen Nadeln erhalten, nur bei langsamer Verdunstung des Ligroïns entstehen compacte Krystalle. Der Schmelzpunkt liegt bei 65 bis 66° und zwar sowohl bei der aus Hydro- als auch bei der aus Isohydroaldehyd dargestellten Verbindung. In Wasser ist dieselbe schwer, in Alkohol und in Aether leicht löslich.

Die Analyse ergab :

0,1629 Grm. lieferten 0,5078 CO_2 und 0,0966 H_2O, entsprechend 84,96 pC. C und 6,58 pC. H.

Diese Zusammensetzung stimmt annähernd mit der des Diphenyläthylalkohols $C_{14}H_{14}O$ überein, derselbe enthält 84,84 pC. C und 7,07 pC. H; sie stimmt aber auch überein mit der Zusammensetzung des Benzhydrols $C_{13}H_{12}O$, welches 84,78 pC. C und 6,52 pC. H verlangt.

Mit dem letzteren ist unser Körper in der That identisch; wir haben Benzhydrol zum Vergleich dargestellt und völlige Uebereinstimmung gefunden; eben so als wir, um ganz sicher zu gehen, noch den Bernsteinsäureäther mit in den Kreis der Untersuchung hineinzogen. Der aus dem Benzhydrol dargestellte Aether hatte dieselben Eigenschaften, wie der aus unseren Producten — wir haben die aus Hydro- und aus Isohydroaldehyd entstehenden getrennt behandelt — erhaltenen.

Neben dem Benzhydrol entsteht dann noch in bemerkenswerther Menge Diphenylmethan C_6H_5-CH_2-C_6H_5, bei einzelnen Versuchen war es sogar das Hauptproduct und das Benzhydrol trat zurück. Man kann das Diphenylmethan leicht aus dem

von dem rohen Benzhydrol abgepreſsten Oele, sowie aus den alkoholisch-wässerigen Rohlaugen durch Destillation mit Wasserdämpfen abscheiden und nach dem Trocknen durch Destillation reinigen. Wir haben es in völlig reinem Zustande unter Händen gehabt und genau mit dem aus Benzylchlorid und Benzol dargestellten verglichen; es stimmte vollkommen in Schmelzpunkt (26°), Siedepunkt (261 bis 263°), Geruch u. s. w. mit diesem überein.

Neben Benzhydrol und Diphenylmethan fanden wir dann noch in geringer Menge einen Körper, welcher mit Wasserdämpfen nicht flüchtig war, sich in Alkohol leicht löste und aus Petroleumäther in weiſsen bei 99 bis 101° schmelzenden Nadeln krystallisirte. Möglicherweise ist dieser Körper der gesuchte Diphenyläthylalkohol; eine Analyse hat aber nicht die berechneten Werthe, sondern zu wenig Kohlenstoff ergeben.

0,1415 Grm. lieferten 0,4196 CO_2 und 0,0913 H_2O. Hieraus berechnet sich 80,84 pC. C und 7,16 pC. H, während die Formel 84,84 pC. C und 7,07 pC. H verlangt.

Die von Benzhydrol und Diphenylmethan befreiten alkalischen Laugen muſsten die bei der Reaction entstandenen Säuren enthalten; das freie Alkali wurde mit Salzsäure nahezu gesättigt, die Laugen dann mit Thierkohle gekocht, angesäuert und mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterlieſs beim Verdunsten einen öligen, stark sauren Rückstand, welcher deutlich den Geruch nach Fettsäuren zeigte, derselbe wurde mit Baryt gesättigt, die Flüssigkeit eingedampft und mit Alkohol wiederholt ausgezogen, um etwa vorhandenen diphenylessigsauren Baryt in Lösung zu bringen. Hierbei blieb ein Rückstand, welcher aus den Baryumsalzen verschiedener fetter Säuren zu bestehen schien, während in die alkoholische Lösung ein Baryumsalz übergegangen war, welches nach dem Verdunsten des Alkohols auf Zusatz von Salzsäure eine ölige,

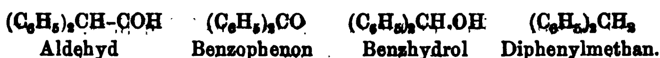
allmälig krystallinisch erstarrende Säure ausfallen liefs. Durch Lösen in Ammoniak, Kochen mit Thierkohle und nochmaliges Ausfällen wurde diese Säure gereinigt. Die aus dem Isoaldehyd entstandene Säure schied sich sofort fest aus, sie krystallisirte aus heifsem Wasser in langen feinen Nadeln, welche bei 143 bis 144° schmolzen und bei der Oxydation Benzophenon ergaben; die aus Hydroaldehyd erhaltene Säure fiel anfangs ölig aus, wurde aber bald fest; aus Benzol und Petroleumäther krystallisirte sie in kleinen glänzenden Blättchen, welche bei 143 bis 146° schmolzen, aus heifsem Wasser in langen feinen Nadeln, vollständig denen gleich, welche aus Isoaldehyd erhalten wurden; bei der Oxydation entstand Benzophenon.

Beide Säuren sind ohne Frage nichts anderes, als Diphenylessigsäure; wir haben letztere, da wir auf Analysen Verzicht leisten mufsten, zum Vergleich dargestellt und völlige Uebereinstimmung gefunden.

Den Nebenproducten haben wir keine weitere Aufmerksamkeit geschenkt, da wir doch das zur Untersuchung derselben nöthige Material nicht unter Händen hatten; wahrscheinlich sind dieselben sehr schwer zu trennen, da neben fetten Säuren noch andere Verbindungen vorhanden zu sein scheinen.

Die Einwirkung des alkoholischen Kali's auf die öligen Producte aus Hydro- und Isohydrobenzoïn verläuft demnach sehr complicirt und es ist, wenn wir denselben die Formel $(C_6H_5)_2CH\text{-}COH$ geben, nicht leicht die stattfindenden Reactionen sich klar zu machen.

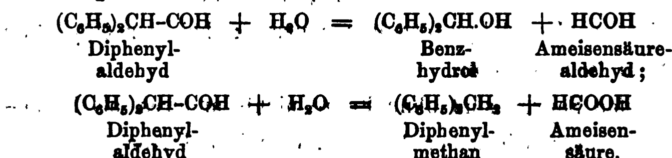
Man könnte versucht sein, dem alkoholischen Kali in erster Linie eine oxydirende, in zweiter eine reducirende Wirkung zuzuschreiben. Der Aldehyd würde dann als Hauptproduct Benzophenon liefern, welches durch Reduction in Diphenylmethan übergehen könnte :



$(C_6H_5)_2CH\text{-}COH$	$(C_6H_5)_2CO$	$(C_6H_5)_2CH.OH$	$(C_6H_5)_2CH_2$
Aldehyd	Benzophenon	Benzhydrol	Diphenylmethan.

Diese Annahme ist aber nicht statthaft, weil Benzophenon unter den Reactionsproducten nicht aufzufinden war und weil das alkoholische Kali, wenn es auch Benzophenon leicht in Benzhydrol überzuführen vermag, dieses letztere doch nicht unter den von uns eingehaltenen Bedingungen zu Diphenylmethan reduciren kann.

Wahrscheinlicher erscheint es daher, daſs das alkoholische Kali eine Zersetzung des Aldehyds im Sinne der folgenden Gleichungen veranlaſst hat :



$$(C_6H_5)_2CH\text{-}COH + H_2O = (C_6H_5)_2CH.OH + HCOH$$

Diphenyl-aldehyd; Benz-hydrol; Ameisensäure-aldehyd;

$$(C_6H_5)_2CH\text{-}COH + H_2O = (C_6H_5)_2CH_2 + HCOOH$$

Diphenyl-aldehyd; Diphenyl-methan; Ameisen-säure.

Ameisensäure und Ameisensäurealdehyd können ihrerseits natürlich zur Bildung neuer Verbindungen beitragen und weitere Complicationen der Reaction veranlassen.

Die kleinen Mengen von Diphenylessigsäure, welche wir beobachtet haben, sind vielleicht durch Oxydation entstanden; es ist aber auch denkbar, daſs eine kleine Menge des Aldehyds sich wie Benzaldehyd mit dem alkoholischen Kali umgesetzt hat, der gleichzeitig entstandene Alkohol sich aber weiter verändert hat oder unserer Aufmerksamkeit entgangen ist (vgl. oben).

Jedenfalls spricht der Verlauf der Reaction nicht gegen die Auffassung der untersuchten Producte als Diphenylaldehyde.

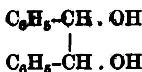
Marburg, im Februar 1879.

IV. Theoretische Betrachtungen über die Isomerie zwischen Hydro- und Isohydrobenzoïn. Physikalische Isomerie;

von *Th. Zincke.*

Die in den vorhergehenden Blättern mitgetheilten Beobachtungen dürften wohl zur Genüge beweisen, dafs sich die zwischen dem Hydro- und Isohydrobenzoïn stattfindende Isomerie nicht durch Annahme einer verschiedenen Gruppirung der Atome erklären läfst, dafs hier von einer Isomerie im gewöhnlichen Sinne des Wortes keine Rede sein kann. Ebenso wenig zulässig erscheint die Annahme von Polymerie; speciell das Verhalten der beiden Verbindungen gegen Phosphorchlorid und die Rückverwandlung der entstandenen Chloride in Alkohole spricht gegen derartige Beziehungen, welche überdiefs durch unsere jetzigen Formeln in keiner Weise zum Ausdruck gebracht werden können.

Es bleibt daher nichts anderes übrig, als beiden Alkoholen dieselbe Formel:



$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH\,.\,OH \\ \quad\;\; | \\ C_6H_5\text{-}CH\,.\,OH \end{array}$$

zu geben und sie als Modificationen desselben chemischen Individuums anzusehen, so dafs sie also nach dem jetzigen Sprachgebrauch den physikalisch isomeren Körpern zuzuzählen sein würden.

Eine definitive Erklärung ist mit dieser Annahme nicht gegeben, da der Begriff der physikalischen Isomerie an und für sich noch ein unsicherer und schwankender ist und die Beziehungen solcher Verbindungen, welche wir physikalisch isomer nennen können, verhältnifsmäfsig wenig erforscht sind. Als wesentlichste Kennzeichen physikalisch-isomerer Körper dürften wohl bis jetzt verschiedene physikalische Eigenschaften

bei durchaus gleichem chemischen Verhalten angesehen werden. Diefs trifft aber beim Hydro- und Isohydrobenzoïn, sowie bei einzelnen Derivaten (z. B. den Anhydriden) nicht ganz zu; bei einigen Reactionen verhalten sich dieselben allerdings völlig gleich, bei anderen treten Verschiedenheiten hervor, welche, wenn es sich um Erklärung der Isomerie handelt, nicht unberücksichtigt gelassen werden können.

Schon in meiner ersten Mittheilung über Hydro- und Isohydrobenzoïn habe ich auf die Möglichkeit besonderer Isomerieverhältnisse hingewiesen und die etwa in Betracht zu ziehenden Punkte kurz hervorgehoben. Zunächst sind es Molecularverhältnisse, durch welche möglicherweise Isomerie zweier Körper bedingt werden kann, ohne dafs gleichzeitig das chemische Verhalten derselben ein anderes wird. Entweder kann eine verschiedene Orientirung der einzelnen chemischen Molecule eintreten oder diese Molecule können sich zu verschieden grofsen Moleculaggregaten (physikalischen Moleculen) vereinigen. Im ersteren Fall sind Moleculaggregate (besondere physikalische Molecule) natürlich auch denkbar, doch müssen dieselben hier gleich grofs sein und können sich nur durch verschiedene Gruppirung oder Stellung der einzelnen chemischen Molecule unterscheiden.

Zu ganz ähnlichen Schlufsfolgerungen gelangen Laubenheimer *) und Lehmann **), welche sich neuerdings mit physikalisch isomeren Verbindungen beschäftigt haben. Laubenheimer ***) erklärt das Auftreten einer chemischen Verbindung in verschiedenen Modificationen, von denen die eine in der Regel die beständigere ist, durch die Annahme,

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 766.

) Zeitschrift für Krystallographie **1, 110.

***) Ich habe Laubenheimer's Arbeit bei der Abfassung meiner ersten Mittheilung, obgleich sie früher wie die meinige erschienen ist, nicht mehr benutzen können.

dafs die festen Körper aus Krystallmoleculen bestehen, welche als die kleinsten noch als Ganzes Wärmebewegung annehmenden Moleculcomplexe zu definiren sind. Bei der stabilen Modification setzt sich dieses Krystallmolecul aus der gröfseren, bei der labilen aus der kleineren Zahl chemischer Grundmolecule zusammen.

Diese Annahme erklärt, wie Laubenheimer weiter ausführt, warum der Schmelzpunkt der labilen Modification niedriger liegt als der der stabilen und warum sich die labile Modification bei starkem Erhitzen oder auch bei Gegenwart fremder Körper besonders leicht bildet. Zu den physikalisch isomeren Körpern zählt Laubenheimer augenscheinlich nur die im Laufe der letzten Jahre aufgefundenen Modificationen des Benzophenons, des Tolylphenylketons, die verschiedenen β-Dibrompropionsäuren, die Nitro-m-chlornitrobenzole und ähnliche Körper; er sieht ganz ab von den isomeren Modificationen, wie sie die Milchsäure oder Weinsäure darbieten.

Lehmann, welcher sich namentlich mit krystallographisch-mikroskopischen Untersuchungen beschäftigt hat, dehnt den Begriff der physikalischen Isomerie bedeutend weiter aus; er läfst allerdings Milchsäure, Weinsäure und ähnliche Verbindungen unberücksichtigt, rechnet aber die verschiedenen Aggregatzustände, sowie die Erscheinungen der Allotropie und Polymorphie hierher. Er unterscheidet dann *physikalisch-polymere* und *physikalisch-metamere* Körper : „Die zu der ersteren Classe gehörigen physikalisch isomeren Modificationen unterscheiden sich dadurch, dafs sie aus einer verschiedenen Zahl chemischer Molecule, welche zu einem physikalischen Molecul verbunden sind, bestehen, sie gestatten eine Umwandlung in jedem Sinne, so dafs bei gleichzeitiger Anwesenheit der verschiedenen Formen, welche sich berühren, die Ueberschreitung einer bestimmten Temperatur (normale Umwandlungstemperatur), die Umwandlung in dem einen Sinne (unter

Wärmebindung), die Abkühlung unter den gleichen Wärmegrad dieselbe in entgegengesetztem Sinne (unter Wärmeentwickelung) hervorbringt. Die Umwandlung in dem einen Sinne wäre dann ein Zerfallen der gröſseren Molecule der einen Modification in die kleineren der anderen (daher Wärmebindung), in dem anderen Sinne die Verbindung der kleineren Molecule zu einem gröſseren (daher Wärmeentbindung)".

In diese Classe rechnet Lehmann die gasförmigen und flüssigen Modificationen, welche die meisten Körper darbieten, ferner die verschiedenen Formen, welche beim salpetersauren Ammoniak, beim Salpeter, Quecksilberjodid, Schwefel und vielen anderen anorganischen Körpern auftreten können; bei einigen, wie z. B. beim Quecksilberjodid läſst sich die Abhängigkeit ihrer Existenz von der Temperatur sehr leicht erkennen.

„Die *physikalisch-metameren* Körper besitzen nach Lehmann eine labile und eine stabile Modification und es gelingt bei ihnen höchstens die (nicht bei einer bestimmten Temperatur stattfindende) Umwandlung der ersteren in die zweite, nicht umgekehrt. Jede der beiden Modificationen hat ihren bestimmten Schmelzpunkt und zwar die labile stets den niedrigeren. Die Differenz der Schmelzpunkte ist bei den verschiedenen Körpern sehr verschieden. Die physikalischen Molecule solcher verschiedenen Modificationen sind aus einer gleichen Zahl chemischer, aber in verschiedener Anordnung (von denen die eine einer stabileren Gleichgewichtslage entspricht), zusammengesetzt".

Zu den physikalisch metameren Verbindungen werden von Lehmann diejenigen isomeren Körper gezählt, welche man gewöhnlich physikalisch isomer nennt, also die Modificationen des Benzophenons, des Tolylphenylketons, der β-Bibrompropionsäure u. s. w. Laubenheimer und Lehmann weichen demnach in der Auffassung dieser Verbindungen bedeutend von

einander ab; ersterer nimmt verschieden grofse physikalische Molecule an, letzterer dagegen gleich grofse, deren chemische Molecule aber verschieden geordnet sind. Auf Grund unserer jetzigen Kenntnisse dürfte es kaum möglich sein, zu entscheiden, welche Hypothese die wahrscheinlichere ist; beide lassen das Vorhandensein eines stabilen und labilen Zustandes verstehen, sie erklären warum beim Uebergang des letzteren in den ersteren Wärmeaustritt erfolgt, nur mufs man in Bezug auf Lehmann's Hypothese, da blofse Aenderung der Gleichgewichtslage kaum ausreichen dürfte, um die oft erhebliche Wärmeproduction zu erklären, eine verschiedene Lebhaftigkeit der Bewegung der chemischen Molecule annehmen. Beim Uebergang der labilen Form in die stabile wird ein Theil dieser Bewegung nach aufsen abgegeben und als Wärme fühlbar.

Auf den ersten Blick will es scheinen, als ob ein genaues Studium einiger physikalischer Eigenschaften der genannten Körper Aufschlufs darüber geben müsse, ob die darin enthaltenen physikalischen Molecule von gleicher oder verschiedener Gröfse sind. Laubenheimer selbst macht darauf aufmerksam, dafs die Körper mit gröfseren physikalischen Moleculen (der stabilen Form) ein höheres specifisches Gewicht, aber eine kleinere specifische Wärme besitzen müssen, wie die mit kleineren Moleculen. Bezüglich des specifischen Gewichts dürfte die Voraussetzung wohl eintreffen, in Betreff der specifischen Wärme aber nur dann, wenn die innere Arbeit keinen wesentlichen Beitrag zur specifischen Wärme lieferte und dieses auch in Bezug auf die Bewegungen innerhalb der physikalischen Molecule gilt. Anderenfalls dürfte die specifische Wärme wohl dieselbe sein, da die Masse in beiden Fällen die gleiche ist. Jedenfalls wird nur ein ganz umfassendes Studium der physikalischen Eigenschaften Mittel an die Hand geben, den angedeuteten Fragen näher treten zu können.

Es fragt sich nun, da die Isomerie der beiden Hydro-

benzoïne durch chemische Formeln nicht ausgedrückt werden kann, ob bei denselbem ein Fall von physikalischer Metamerie oder Polymerie in dem oben erörterten Sinne vorliegt? Die Antwort auf diese Frage ist nicht leicht. Den Modificationen des Benzophenons, Tolylphenylpinakons, der β-Dibrompropionsäure und noch weniger den verschiedenen Zuständen der oben genannten anorganischen Körper können die beiden Alkohole nicht ohne Weiteres gleichgestellt werden. Sie stehen nicht in dem Verhältnifs einer labilen und stabilen Modification; keiner ist in einfacher und glatter Weise z. B. durch Erhitzen in den anderen übergeführt worden. Die Umwandlung ist jedoch möglich, wenn auch nur auf Umwegen und stets nur theilweise; sie kann dann aber in der einen oder anderen Richtung erfolgen. Das Isohydrobenzoïn *) läfst sich zum Theil in Hydrobenzoïn verwandlen durch Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid (es entsteht Hydrodibenzoat); umgekehrt kann das Hydrobenzoïn in Isohydrobenzoïn übergeführt werden, wenn man es zunächst mit PCl_5 behandelt und auf das Chlorid dann essigsaures Silber einwirken läfst. Auch hier ist die Umwandlung nur eine theilweise, da neben dem Isoacetat, wenn auch in geringer Menge, stets Hydroacetat entsteht. Nimmt man aber statt Silberacetat Silberbenzoat, so bilden sich beträchtliche Mengen von Hydroderivat und da beide Alkohole identische Chloride liefern, so kann man mit Hülfe von Phosphorchlorid **) und Silberbenzoat dieselben gegenseitig in einander überführen.

Will man daher beim Hydro- und Isohydrobenzoïn von physikalischer Isomerie reden, so müssen noch besondere Annahmen gemacht werden. Die physikalischen Molecule, mögen

---

*) Hier sind noch weitere Versuche über die Möglichkeit der Ueberführung des Isodibenzoats in Hydrodibenzoat nöthig. Bis jetzt sind die Resultate negativ.

**) Phosphorbromid eignet sich natürlich ebenfalls.

sie nun polymer oder metamer sein, befinden sich in beiden Verbindungen in einem stabilen Zustande, welcher durch äufsere Einflüsse (Wärme, Licht, Stofs) nicht geändert wird, wohl aber durch chemische, welche das chemische Molecul selbst verändern. Im letzteren Falle ist das Resultat je nach der eintretenden Reaction ein verschiedenes und eine allgemeine Regel kann nicht aufgestellt werden. Das Hydrobenzoïn wird beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid glatt in Hydrobenzoat übergeführt. Das Isohydrobenzoïn dagegen giebt sowohl Hydro- als auch Isohydrobenzoat; seine physikalischen Molecule müssen also zum Theil verändert worden sein und die Gruppirung oder Gröfse derjenigen des Hydrobenzoïns angenommen haben. Die Ersetzung des Säurerestes durch Wasser geschieht dagegen stets ohne Aenderung der physikalischen Molecule; ein Uebergang des einen Alkohols in den anderen findet hierbei nicht statt. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Bromid liefern beide Alkohole identische Chloride *) oder Bromide, deren physikalische Molecule wahrscheinlich weder denen des Hydro- noch denen des Isohydrobenzoïns entsprechen und die bei der Ersetzung der Chlor- oder Bromatome durch Säurereste ihrerseits auch nicht unverändert bleiben, sondern gleichzeitig in die physikalischen Molecule des Hydro- und Isohydrobenzoïns übergehen. Bei Anwendung von Kalium- oder Silberacetat entstehen vorzugsweise die letzteren, bei Anwendung von Silberbenzoat umgekehrt die ersteren **).

Die Annahme verschiedener physikalischer Molecule, welche sich in einem stabilen Gleichgewichtszustande befinden, darf gewifs als zulässig betrachtet werden; sie steht nicht im

*) Von dem zweiten aus Hydrobenzoïn darstellbaren Chlorid kann man bei dieser Erwägung absehen.

**) Hier kann übrigens auch das Lösungsmittel die Ursache sein; bei den Acetaten wird in Essigsäurelösung gearbeitet, beim Benzoat in Xylol oder Toluollösung.

Widerspruch mit dem oben erörterten Begriff der physikalischen Isomerie. Ebenso verhält es sich mit der Annahme, dafs die physikalischen Molecule bei einigen Reactionen, welche die in ihnen enthaltenen chemischen Molecule umändern, als solche erhalten bleiben, bei anderen Reactionen dagegen in neue physikalische Molecule, sei es durch Spaltung oder Aneinanderlagerung, übergehen. Im ersteren Fall ist es möglich, aus den Derivaten den Ausgangskörper zurückzuerhalten : Rückbildung des Isohydrobenzoïns aus den Acetaten; im zweiten Fall gelingt dieses nicht, man erhält einen physikalisch isomeren Körper : Umwandlung des Isohydrobenzoïns in Hydrobenzoïn durch Benzoësäureanhydrid. In diesen und ähnlichen Fällen erscheint die eine Verbindung der anderen gegenüber als die stabilere, die physikalischen Molecule der einen gehen in die der anderen über. Die Reaction kann indessen, wenn physikalisch isomere Substanzen identische Derivate liefern, auch so verlaufen, dafs die physikalischen Molecule der neu entstandenen Verbindung keiner der ursprünglich angewandten entsprechen und dann ist die Möglichkeit vorhanden, aus dieser einen Verbindung je nach den Reactionen die eine oder die andere resp. beide zu erhalten. Bei der Einwirkung des PCl_5 auf die Alkohole mufs ein solcher Verlauf der Reaction angenommen werden; wenigstens scheint mir, wenn Hydro- und Isohydrobenzoïn als physikalisch isomere Körper aufgefafst werden sollen, keine andere Annahme zulässig, um das beobachtete Verhalten zu erklären.

Gegen die Auffassung der beiden Alkohole als physikalisch isomere Körper in dem erörterten Sinne können aber auf Grund einiger Reactionen Bedenken erhoben werden. Das Verhalten der beiden Alkohole gegen verdünnte Chromsäure und gegen Salpetersäure steht allerdings im Einklang mit jener Annahme; beide Reactionen verlaufen so, wie man es bei physikalisch isomeren Körpern erwarten mufs. Bei Anwen-

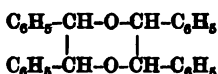
dung von Chromsäure wird durch Spaltung des chemischen Moleculs aus beiden Alkoholen sofort dieselbe Verbindung — Benzaldehyd — erhalten; bei der Einwirkung von Salpetersäure, welche keine Spaltung des chemischen und vielleicht auch keine des physikalischen Moleculs bewirkt, verharrt die aus dem Isohydrobenzoïn entstehende Verbindung anfangs in einem amorphen Zustand, der nach einiger Zeit in den krystallisirten des aus Hydrobenzoïn dargestellten Körpers übergeht; aus beiden Alkoholen entsteht ein und dasselbe Benzoïn.

Nicht so einfach liegen die Verhältnisse, wenn man die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf die Alkohole erklären will. Aus beiden entstehen allerdings dieselben Verbindungen, Anhydride und Diphenylaldehyd, aber die Mengenverhältnisse, in welchen diese Verbindungen sich bilden, sind beim Hydrobenzoïn andere als beim Isohydrobenzoïn, während chemisch identische Molecule sich eigentlich gleich verhalten sollten. Mit der Annahme verschiedener physikalischer Zustände bei chemisch identischen Moleculen läfst sich obiges Verhalten nur in Einklang bringen, wenn man sich denkt, dafs in Körpern mit gröfseren physikalischen Moleculen die chemischen Molecule schwerer angreifbar sind als in solchen mit kleinen. Dann würde das Isohydrobenzoïn die gröfseren Molecule besitzen, da es weniger Diphenylaldehyd liefert und dieses letztere als das Endproduct der Reaction angesehen werden kann.

Aehnlichen Schwierigkeiten begegnet man, wenn man die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf beide Alkohole genauer verfolgt. Dafs aus beiden dasselbe Chlorid entsteht, kann wie oben gezeigt wurde, leicht erklärt werden; ebenso dafs aus Hydrobenzoïn sich gleichzeitig zwei Chloride bilden. Beide sind ohne alle Frage verschiedene Zustände eines chemischen Individuums, deren Bildung durch die Beschaffenheit des Hydrobenzoïnmoleculs ermöglicht wird, während das Isohydrobenzoïnmolecul (physikalisches) eine solche Möglichkeit

ausschliefst. Nicht erklären läfst sich aber die heftige stets Schwärzung und Verharzung hervorrufende Einwirkung des Phosphorchlorids auf Isohydrobenzoïn, wenigstens scheint es gewagt, den Grund in einem gröfseren physikalischen Molecul zu suchen, welches schwerer und erst bei höherer Temperatur angreifbar wäre.

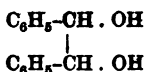
Zu ganz ähnlichen Betrachtungen wird man betreffs der beiden Anhydride veranlafst. Auch bei diesen Verbindungen haben sich bei correspondirenden Versuchen kleine Abweichungen gezeigt, so z. B. bei der Einwirkung von Essigsäure, ferner bei der Oxydation mit Chromsäure, wo beide Anhydride zwar dieselben Verbindungen aber in verschiedener Menge lieferten. Trotzdem mufs man auf Grund des Gesammtverhaltens beiden Anhydriden dieselbe Formel, wahrscheinlich :



geben und bei Annahme physikalischer Isomerie (Molecularisomerie) den Grund des beobachteten verschiedenen Verhaltens in den verschiedenen physikalischen Moleculen suchen.

Aufser durch Molecularverhältnisse kann eine besondere Isomerie, daran darf wohl nicht gezweifelt werden, auch durch Atomverhältnisse, durch eine verschiedene räumliche Stellung der Atome im gleichartigen Molecul bedingt werden. Wir hätten also noch einen zweiten Weg, um die oben erörterten Verhältnisse zu erklären.

Diesen Weg hat van't Hoff betreten; derselbe sieht auf Grund der von ihm eingehend entwickelten Ansichten *) drei verschiedene Hydrobenzoïne :



*) van't Hoff, La chimie dans l'espace; deutsch : die Lagerung der Atome im Raume.

voraus, ebenso drei verschiedene correspondirende Chloride und Anhydride. In allen diesen Verbindungen sind nach van 't Hoff zwei asymmetrische Kohlenstoffatome d. h. solche, welche vier verschiedene Gruppen oder Atome tragen, enthalten und diese können drei verschiedene Stellungen zu einander einnehmen und so drei verschiedene Zustände derselben chemischen Verbindung bedingen.

Die Annahme asymmetrischer Kohlenstoffatome genügt, wenn es sich nur um die Erklärung der Existenz der beiden Hydrobenzoïne handelt; sie reicht aber nicht aus, um das eigenthümliche Verhalten derselben zu erklären.

Es sind namentlich die bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor gemachten Beobachtungen, sowie das Verhalten der entstandenen Chloride, welche, wie mir scheinen will, sich nicht ungezwungen mit der Hypothese van 't Hoff's in Einklang bringen lassen.

Wenn in Verbindungen, deren Isomerie durch asymmetrische Kohlenstoffatome bedingt wird, die vorhandenen Atome oder Gruppen durch andere ersetzt werden, ohne dafs dadurch die Asymmetrie aufgehoben wird, so müssen Derivate entstehen, welche ihrerseits noch in demselben Verhältnifs stehen, wie die ursprüngliche Verbindung d. h. sie müssen isomer sein. Beim Hydrobenzoïn sehen wir aber unter dem Einflufs des Fünffach-Chlorphosphors zwei Chloride entstehen, aus dem Isohydrobenzoïn dagegen nur eins und dieses ist absolut identisch mit dem einen Chlorid aus Hydrobenzoïn. Geht man von den Chloriden zu den Alkoholen zurück, so bilden sich stets die beiden Alkohole, je nach der angewandten Methode der eine oder der andere in vorwiegender Menge. Diese Uebergänge können nicht durch eine einfache Drehung der asymmetrischen Kohlenstoffe hervorgebracht werden, sie lassen sich unter den gegebenen Voraussetzungen nur verstehen, wenn Verschiebungen der Atome oder Gruppen, welche mit

den asymmetrischen Kohlenstoffatomen verbunden sind, angenommen werden, d. h. Atomwanderungen complicirterer Art innerhalb des Moleculs.

Die räumliche Auffassung unserer jetzigen chemischen Formeln genügt aufserdem keineswegs, um alle auf gewöhnlichem Wege nicht erklärbaren Isomeriefälle zu verstehen; man wird die Annahme von Molecularisomerie nicht umgehen können. Von dem Benzophenon kennen wir z. B. zwei verschiedene gut charakterisirte Modificationen, deren Vorhandensein wir ungezwungen auf verschiedene physikalische Molecule zurückführen können, während mit Hülfe der van't Hoff'schen Hypothese eine Erklärung derselben nicht möglich ist. Dasselbe gilt vom Tolylphenylketon und manchen anderen Verbindungen. Bei der β-Dibrompropionsäure, welche ebenfalls in zwei Modificationen existirt, ist die van't Hoff'sche Hypothese zulässig, aber diese Modificationen gleichen im Verhalten zu einander so denen des Benzophenons, dafs man hier dieselbe Annahme machen mufs, wie beim Benzophenon.

Die beiden isomeren Aethylidenmilchsäuren, die Weinsäuren und die Traubensäuren können dagegen durch die verschiedene räumliche Stellung der asymmetrischen Kohlenstoffatome interpretirt werden, doch dürfte auch bei diesen Verbindungen ähnlich wie bei den Hydrobenzoïnen die Annahme einer Molecularisomerie zulässig sein.

Es verdient noch hervorgehoben zu werden, dafs Hydro- und Isohydrobenzoïn sich in ihrem Verhalten keinem der genannten Körper anschliefsen, auch nicht den beiden Milchsäuren und noch weniger den Weinsäuren.

Dafs aufser den erörterten beiden Hypothesen, Vorhandensein verschiedener physikalischer Molecule oder verschiedene räumliche Stellung der Atome, auch noch andere zur Erklärung besonderer Isomeriefälle aufgestellt werden können, bedarf wohl keiner besonderen Erwähnung. Mir will es scheinen,

dafs für den vorliegenden Fall die Annahme verschiedener physikalischer Molecule, welche aus identischen chemischen Moleculen bestehen, einstweilen genügt; wenn sich auch nicht läugnen läfst, dafs manche Verhältnisse durch diese Annahme keine ganz befriedigende Erklärung finden. Jedenfalls kommt man mit der van't Hoff'schen Hypothese nicht weiter, da auch diese noch besondere Voraussetzungen fordert, wenn alles genügend erklärt werden soll.

Marburg im März 1879.

Beitrag zur Kenntnifs der Glyoxylsäure *);

von Privatdocent Dr. *Carl Böttinger.*

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Historische Uebersicht. — Bei Versuchen über das Verhalten des Salpeteräthers, entdeckte H. Debus **) in der wässerigen Flüssigkeit, aus welcher der Aether nach Black's Vorschrift abgeschieden worden war, eine neue Säure, welche ein schön krystallisirendes Kalksalz bildet. Er nannte diese Säure Glyoxylsäure und theilte eine Methode mit, nach welcher dieselbe in gröfserer Menge durch langsame Oxydation von Alkohol mittelst Salpetersäure dargestellt werden kann. Dieselbe Säure erhielt er bei der Oxydation des Glycols durch Salpetersäure und aus bromglycolsaurem Silber durch Erhitzen mit Wasser.

*) In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **10** bis **12**, habe ich mehrere Reactionen dieser Säure beschrieben.

) Diese Annalen **100, 1; **110**, 316; **126**, 129. Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1868, 365.

Das glyoxylsaure Ammoniak krystallisirt in farblosen Nadeln, welche zu Krusten zusammenwachsen. Es löst sich in reichlicher Menge in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung verliert beim Kochen Kohlensäure und Ammoniak und hinterläfst einen braunen harzartigen Rückstand. Das glyoxylsaure Ammoniak hat die Zusammensetzung $C_2H(NH_4)O_3$, leitet sich also von der Säure $C_2H_2O_3$ ab. Alle anderen Salze der Glyoxylsäure können auf eine wasserreichere Säure $C_2H_2O_3 + H_2O = CO_2H\text{-}CH(OH)_2$ zurückgeführt werden. Sie zerfallen in zwei Categorien, in neutrale und in basische Salze. Aus dem Ammoniaksalz kann aber das neutrale Kalksalz oder das neutrale Silbersalz der Glyoxylsäure wieder dargestellt werden. Die letztgenannten Salze besitzen die Eigenschaft Ammoniakverbindungen zu bilden. Das Kalkammonglyoxylat wird entweder wasserfrei oder mit Wasser verbunden erhalten. Dem wasserhaltigen Salz wird die Formel $3(C_2HcaO_3)2NH_3 + H_2O$ zugeschrieben. Wenn das wasserfreie Salz mit Kalilauge eingetrocknet, alsdann stärker erhitzt wird, so färbt es sich vorübergehend prachtvoll hochroth, entwickelt Ammoniak und wird entfärbt.

Die Natrium- und Calciumsalze der Glyoxylsäure vermögen sich mit den entsprechenden sauren schwefligsauren Salzen (Ca, Na) zu Doppelsalzen zu vereinigen. Das Calciumglyoxylat verwandelt sich beim Kochen mit Kalkwasser in ein Gemenge von Calciumoxalat und Calciumglycolat. Metallisches Zink reducirt die Glyoxylsäure zu Glycolsäure. Die Glyoxylsäure wird durch Schwefelwasserstoff in eine nicht rein zu gewinnende, schwefelhaltige, krystallinische Säure umgewandelt, deren Calciumsalz bei Behandlung einer Lösung von glyoxylsaurem Kalk mit Schwefelwasserstoff entstehen soll.

Schon frühzeitig wollte auch A. H. Church *) Glyoxylsäure bei Behandlung der Oxalsäure mit Wasser und Natrium-

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1863, 368.

amalgam erhalten haben. Dieselbe Säure bereiteten W. H. Perkin und B. F. Duppa *) sowohl aus Dibromessigsäure, als auch aus bromglycolsaurem Silber durch Erhitzen mit Wasser. Sie legten Gewicht auf die Identität ihrer und der Debus'schen Säure, beanspruchten aber für ihre Säure die Formel $C_2H_4O_4$, während andererseits Debus das Verhalten seiner Säure **) besser mittelst der um H_2O ärmeren Formel $C_2H_2O_3$ zum Ausdruck zu bringen glaubte.

Nach Perkin und Duppa zeigen beide Säuren folgende charakteristische Reaction: „Wird eine Lösung von glyoxylsaurem Kalk mit einer Lösung von oxalsaurem Anilin versetzt, die Flüssigkeit von oxalsaurem Kalk abfiltrirt und das farblose Filtrat längere Zeit sich selbst überlassen oder gekocht, so entsteht ein hellorangegelber Niederschlag".

Nachdem es später Perkin ***) gelungen war, seine Säure in krystallisirtem Zustand (schiefe rhombische Prismen) mit der Zusammensetzung $C_2H_4O_4$ darzustellen, erklärt er die Debus'sche Säure, welche einen dicken nicht krystallisirbaren Syrup bildet, für ein Anhydrid seiner, der wahren Glyoxylsäure (ein anderes, neutrales und festes Anhydrid von gelber Farbe hatten Perkin und Duppa bereits früher beschrieben), das wasserfrei krystallisirende Ammoniaksalz aber für einen amidartigen Körper. Seitdem hat sich zwischen Perkin und Debus eine Polemik entsponnen, welche aber bis jetzt aus Mangel an entscheidenden Thatsachen zu keinen Resultaten geführt hat, denn die Existenz des von Perkin entdeckten Aethers $CH(C_2H_5)_3O_4$ ist, wie schon Hübner †) bemerkt, nicht beweisend.

*) Diese Annalen **112**, 24 und Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1868, 525.

) Siehe auch Glycuvinsäure, diese Annalen **196, 92.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 188.

†) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1870, 643.

Hier mögen noch angereiht werden die von E. Grimaux*) bewerkstelligte Synthese des Allantoïns, durch Erhitzen von einem Theil Glyoxylsäure und zwei Theilen Harnstoff auf 100°, ferner eine von mir mitgetheilte, demselben Zwecke**) dienende einfachere Methode und endlich die von mir gefundene Thatsache, dafs die Glyoxylsäure ein Oxydationsproduct des Acetaldehyds**) ist.

Darstellung der Glyoxylsäure.

Die Methode, welche ich bei der Darstellung der Glyoxylsäure benutzte, ist von Debus ausgemittelt worden. Viele Versuche hatten mich belehrt, dafs das Arbeiten mit kleinen Mengen Rohmaterial (circa zwei Kilo Alkohol) zu wenig günstigen Resultaten führte, denn die Ausbeute an Säure ist gering und ihre Abscheidung eine umständliche Operation. Deshalb habe ich es endlich für zweckmäfsig befunden, den Inhalt von 30 bis 35 Cylindern ($7^1/_2$ Liter Alkohol) gemeinsam zu verarbeiten. Man hat dann zwar den Nachtheil mit grofsen Mengen Flüssigkeit operiren zu müssen, aber andererseits den nicht zu unterschätzenden Vortheil, das Calciumglyoxylat gleich in vollkommen reinem Zustand zu gewinnen.

Die Neutralisation der heifsen, wässerigen Lösung der Säure wurde in einer sehr geräumigen Porcellanschale vorgenommen, die neutrale noch heifse Flüssigkeit von dem Niederschlag (einem Gemenge von Calciumglyoxylat, -oxalat und -carbonat) decantirt, hierauf der letztere zwei Mal mit seinem dreifachen Volum Wasser erwärmt. Die gewonnenen Auszüge wurden vereinigt und enthielten neben einer nicht unbeträchtlichen Menge glyoxylsauren Kalkes die ganze Masse des glycolsauren Kalkes und des Glyoxals.

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1876, 772.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11, 1784.

Die auf 1/4 ihres Volums eingeengte Flüssigkeit scheidet die Hauptmasse des glyoxylsauren Kalkes ab. Derselbe ist mit wenig glycolsaurem Kalk verunreinigt. Das noch weiter eingedampfte Filtrat (welches jetzt sauer reagirt und mit Kalkwasser einen flockigen Niederschlag giebt) läfst sich meistens, ohne nochmals Krystalle zu liefern, bis zur Syrupconsistenz eindampfen. In diesem Falle bewirkt aber der Zusatz des gleichen Volums Wasser nach kurzer Zeit ein Erstarren der Masse zu einem Krystallbrei von glycol- und glyoxylsaurem Kalk. Die braune Mutterlauge enthält vorwiegend Glyoxal *). — Der in der Schale gebliebene Rückstand wird in Portionen von je 30 bis 40 Grm. in geräumigen Kolben wiederholt mit Wasser ausgekocht, wodurch alles Calciumglyoxylat, sowie Spuren Calciumoxalat in Lösung gehen. Aus der Lösung wird das Calciumglyoxylat in harten durchsichtigen prismatischen Krystallen gewonnen. — Es dient zur Darstellung der Glyoxylsäure. Da dieselbe kleine Mengen von Calciumoxalat aufzulösen vermag, so ist zu ihrer vollkommenen Reinigung noch eine Behandlung mit Alkohol erforderlich.

Im Ganzen habe ich bei meinen Arbeiten etwa 35 Liter Alkohol von 0,80 spec. Gewicht verbraucht. 7,5 Liter Alkohol lieferten 308 Grm. Glyoxylsäure (237 CC. von 1,3 spec. Gewicht).

Die Glyoxylsäure verflüchtigt sich beim Erhitzen auf einem Platinblech und ist auch mit Wasserdämpfen flüchtig. Ihr Dampf besitzt einen sauren, eigenthümlichen Geruch und erzeugt in der Nasen- und Rachenhöhle ein unangenehmes Gefühl.

Glyoxylsaures Calcium, $(C_2H_3O_4)_2Ca$. — Dieses Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem Wasser leichter löslich. Aus kalten verdünnten Lösungen krystallisirt es in Form harter durchsichtiger Prismen. Aus heifs gesättigten, in der Wärme stark eingeengten Lösungen scheidet es sich,

*) Dasselbe kann mittelst Alkohol ausgezogen werden.

in Folge einer Uebersättigung, beim Erkalten als Gallerte ab, welche übrigens nach einiger Zeit in ein Haufwerk feiner Nadeln zusammenschwindet. — Das lufttrockene Salz erleidet beim Erhitzen auf 130° einen unerheblichen Gewichtsverlust. Das Salz ist demnach wasserfrei. Die Analyse desselben ergab das folgende Resultat :

0,4048 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 130° 0,0042 H_2O = 1,04 pC. H_2O.

0,2946 Grm. trockenes Salz lieferten 0,1809 $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_2H_3caO_4$	Gefunden
Ca	18,02	18,06.

Wie das Resultat zeigt, war meine Säure vollkommen rein.

Zersetzung des Kalksalzes durch Kalkwasser. — Debus fand, dafs die Glyoxylsäure beim *Kochen* mit überschüssigem Kalkwasser quantitativ in Glycolat und in Oxalat umgewandelt wird. Er nimmt dabei die Bildung eines unbeständigen Zwischenproducts $C_2H_2O_4Ca$ an, dessen eine Hälfte in Oxalat und Wasserstoff zerfällt, während die andere Hälfte durch diesen Wasserstoff zu Glycolat reducirt wird :


$$(C_2H_3O_4)_2Ca + CaH_2O_2 = 2\,C_2H_2O_4Ca + 2\,H_2O$$


$$C_2H_2O_4Ca = C_2O_4Ca + H_2$$


$$C_2H_2O_4Ca + H_2 = C_2H_3O_3ca + caOH.$$

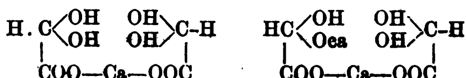
Ein basisches Kalksalz der Glyoxylsäure soll also beim Kochen mit Wasser die angegebene Zersetzung erleiden.

Wird in eine neutrale, kalt gesättigte Lösung von glyoxylsaurem Calcium klares Kalkwasser eingetröpfelt, so entsteht eine weifse wolkige Fällung, welche beim Umschütteln der Flüssigkeit pulvrig wird und rasch niederfällt. Die Flüssigkeit nimmt erst alkalische Reaction an, nachdem ihr eine gewisse Menge Kalkwasser zugesetzt worden ist. Der Niederschlag wurde, als die Flüssigkeit den Umschlag der Reaction zeigte, auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Das lufttrockene Salz bildet ein weifses, in Wasser

und Kalkwasser unlösliches Pulver. Es wurde bei 110° getrocknet und analysirt.

0,3314 Grm. getrocknetes Salz lieferten 0,2901 $CaSO_4$, entsprechend 25,74 pC. Ca.

Ersetzt man in der Constitutionsformel des neutralen Kalksalzes das Wasserstoffatom einer der vier Hydroxylgruppen durch die äquivalente Menge Calcium, so entsteht ein Salz, welches 24,90 pC. Ca verlangen würde :



Die Annahme, dieses Salz zerfalle beim Kochen mit Wasser in ein Gemenge von Calciumglycolat und Calciumoxalat, erscheint im Hinblick auf obige Formel sehr wahrscheinlich. Es ist nur die Wanderung eines Sauerstoffatoms nothwendig und beruht hiernach der Procefs auf einer intramolecularen Oxydation resp. Reduction *).

Einige bei dieser Gelegenheit gesammelte Erfahrungen über das *glycolsaure* Calcium finden sich am Ende dieser Abhandlung.

Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Glyoxylsäure.

Als ein Gemisch von syrupöser Glyoxylsäure und absoluter Blausäure mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit längere Zeit in der Kälte stehen gelassen wurde, entwickelte sich Kohlensäure und die Flüssigkeit schied nach einiger Zeit Salmiakkrystalle aus. Um eine lebhaftere Verseifung zu erzielen, fand ich es zweckmäfsig, die Zersetzung unter Anwendung von mehr Salzsäure bei höherer Temperatur in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben vorzunehmen; die jetzt reichlich sich entwickelnde Kohlensäure wurde in Barytwasser aufgefangen. Die Flüssig-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 9, 840.

keit färbt sich dunkel und enthält, so lange die Verseifung, die *mehrere Tage* in Anspruch nimmt, nicht beendet ist, stickstoffhaltige Körper, deren Eigenschaften zur Untersuchung nicht einluden. Sie wurden mittelst Alkohol vom Salmiak getrennt und verwandelten sich beim Erwärmen mit Kalkwasser, unter Verlust von Ammoniak, in glycolsauren Kalk.

Glycolsäure wurde übrigens auch gewonnen, als die Flüssigkeit mit Salzsäure fertig verseift wurde. Beim Eindampfen derselben auf dem Wasserbade entwichen Ameisensäure und Salzsäure, zurück blieb ein teigartiges, gelbes Gemenge von Salmiak und einer stark sauren Flüssigkeit. Dieselbe wurde mit Alkohol ausgezogen und mit kohlensaurem Kalk neutralisirt. (Dem abfiltrirten Ueberschuſs des kohlensauren Kalks haftete eine kleine Menge eines stickstoffhaltigen, in verdünnter Essigsäure löslichen Körpers an.) Die Kalksalzlösung wurde auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft und schied hierauf bei längerem Stehen in der Kälte eine Salzmasse ab, die aus weiſsen nadelförmigen lichtbeständigen Kryställchen bestand und durch die Analyse als *eine Verbindung von Calciumglycolat und -chlorid* erkannt wurde :

0,6004 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,0737 H_2O = 12,27 pC. H_2O.

0,2937 „ entwässertes Salz lieferten 0,2784 $CaSO_4$.

2,2438 „ „ „ „ 2,1112 AgCl.

	Berechnet für $(C_2H_3O_3)_2Ca + CaCl_2 + 2\,H_2O$	Gefunden
H_2O	10,70	12,27
	$(C_2H_3O_3)_2Ca + CaCl_2$	
Ca	26,58	27,41
Cl	23,58	23,27.

Das Salz löst sich in heiſsem Wasser leicht und vollkommen, in wenig kaltem Wasser sehr leicht aber nur theilweise auf, denn schon ehe völlige Lösung erzielt ist, fällt aus der Flüssigkeit ein anders aussehender Körper aus, welcher sich sehr schwer, etwa 1 : 70, in kaltem Wasser löst. Der-

selbe kann durch Abwaschen mit etwas Wasser vom anhaftenden Chlorcalcium befreit und durch einmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, worin er leichter löslich ist, vollkommen rein erhalten werden. Der neue Körper bildet weifse, nadelförmige Kryställchen. Die Analyse bewies seine Identität mit glycolsaurem Calcium.

0,5489 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 130° 0,1514 H_2O.
0,1624 „ entwässertes „ lieferten 0,1146 $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_2H_3O_3)_2Ca + 4H_2O$	Gefunden
H_2O	27,48	27,58
	$(C_2H_3O_3)_2Ca$	
Ca	21,05	20,75.

Zur weiteren Identificirung der Glycolsäure wurde die heifse wässerige Lösung des Kalksalzes mit Silbernitratlösung versetzt und allmälig erkalten lassen. Es fiel glycolsaures Silber in farblosen, dicken, harten Krystallen aus, welche sich am Lichte etwas gelb färben.

0,1875 Grm. Substanz lieferten 0,1053 Ag, entsprechend 56,16 pC. Ag.

	Berechnet für $(C_2H_3AgO_3) + \frac{1}{2} H_2O$ *)	Gefunden
Ag	56,25	56,16.

Die Glyoxylsäure verwandelt sich demnach bei Behandlung mit Blausäure und Salzsäure unter Entbindung von Kohlensäure (Oxydationsproduct) in Glycolsäure (Reductionsproduct). Oxalsäure bildet sich dabei nicht.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Glyoxylsäure **).

Schwefelwasserstoff wirkt auf Glyoxylsäure wesentlich verschieden, je nachdem Silberoxyd zugegen ist oder nicht.

---

*) Nach Schreiber soll auch ein wasserfreies Silberglycolat bestehen, Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1876, 522.

) Carius, diese Annalen **124, 43; Heintz, daselbst **136**, 223; Wislicenus, daselbst **146**, 145; Claesson, daselbst **187**, 113; Schreiber, Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1876, 537.

a) Bei *Abwesenheit* von Silberoxyd entstehen im Wesentlichen drei Körper : Glyoxylsäure wurde mit Schwefelwasserstoff, den sie in reichlicher Menge absorbirt, andauernd und wiederholt behandelt und die Flüssigkeit hierauf in einem sehr flachen Porcellanschälchen an der Luft stehen gelassen. Es schied sich nach etwa 14 Tagen eine Krystallmasse aus, welche aus einem Haufwerk weicher, weifser Nadeln bestand. Sie wurde auf einer porösen Platte ausgebreitet, konnte indessen nicht vollkommen rein erhalten werden. Der Körper löst sich nämlich aufserordentlich leicht in kaltem Wasser, läfst sich aber aus dieser Lösung nur schwer und anscheinend nicht unzersetzt zurückgewinnen. Er beginnt bei 78° zu schmelzen, verflüssigt sich aber erst bei 82° vollkommen. Die Schmelze erstarrt nach dem Erkalten nur theilweise. Die analytischen Resultate machen es wahrscheinlich, dafs dem Körper die Zusammensetzung $C_4H_4SO_5$ zukommt und er sich im Sinne der Gleichung $2C_2H_2O_3 + H_2S = C_4H_4SO_5 + H_2O$ bildet.

0,4936 Grm. des exsiccatortrockenen Körpers lieferten 0,5902 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_4H_4SO_5$	Gefunden
S	19,51	16,84.

Durch Neutralisiren der mit Schwefelwasserstoff wiederholt gesättigten, aber vom Ueberschusse dieses Gases möglichst befreiten Glyoxylsäurelösung mit kohlensaurem Kalk wurde als Hauptproduct ein in Wasser sehr leicht lösliches Salz gewonnen. Dasselbe mufste von einem flockigen Körper getrennt werden, welcher beim Eindampfen der Lösung in nicht unerheblicher Menge ausfiel und 22,65 pC. Ca und 1,27 pC. S (nach Carius bestimmt) enthielt.

Das in Wasser leicht lösliche Salz mufste durch Alkohol aus der Flüssigkeit abgeschieden werden. Es bildet ein lichtgelbes, luftbeständiges Pulver, dessen Lösung sauer reagirt. Zur Analyse wurde das Salz bei 140° getrocknet.

0,3089 Grm. Substanz lieferten 0,3789 $BaSO_4$ (nach Carius).
0,6729 „ „ „ 0,4019 $CaSO_4$.
0,4596 „ „ „ 0,2753 „

Dieses Salz dürfte wahrscheinlich wesentlich *thiodiglycolsaures* Calcium sein, obwohl es nicht ganz die Eigenschaften dieses Salzes zeigt. Diese Abweichung wurde vielleicht durch die saure Reaction meines Salzes bedingt.

	Berechnet für $2(C_2H_3caSO_3)-H_2S$	Gefunden		
S	17,02	16,84	—	—
Ca	21,27	—	17,57	17,83.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Glyoxylsäure bildet sich also ein Additionsproduct dieser Säure mit geschwefelter Glyoxylsäure, dann Thiodiglycolsäure und endlich eine (wahrscheinlich schwefelfreie ?) Säure, deren Kalksalz nicht krystallisirt erhalten wurde.

b) In ganz anderer Weise wirkt der Schwefelwasserstoff auf Glyoxylsäure bei *Gegenwart von Silberoxyd* ein.

Die kalte wässerige Lösung von circa 20 Grm. syrupöser Glyoxylsäure wurde mit 20 Grm. frisch bereitetem Silberoxyd geschüttelt und in die Flüssigkeit, 10 Stunden lang, Schwefelwasserstoff in raschem Strome eingeleitet. Das Gefäfs wurde alsdann verkorkt und zwei Tage ruhig stehen gelassen, hierauf die über dem Schwefelsilber stehende klare Flüssigkeit durch ein Filter decantirt und ersteres endlich bis zur Erschöpfung mit kaltem und heifsem Wasser behandelt. Die Lösung wurde unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff auf dem Wasserbade concentrirt. Sie färbt sich zunächst gelb und scheidet hierauf ein röthliches halbflüssiges, schwefelhaltiges Oel aus, welches sich bei längerem Verweilen an der Luft in ein theils sprödes, theils dehnbares Harz verwandelt. Dasselbe löst sich nicht in Wasser, nur theilweise in Ammoniak und enthält Schwefel. Der in Ammoniak nicht lösliche Theil wird auch von Salzsäure, Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol nicht aufgenommen; von kalter Salpetersäure

wird er zu Kohlensäure, Schwefelsäure u. s. w. oxydirt. Die Substanz schmilzt über 150°, zersetzt sich hierbei unter Schwärzung und Ausstofsung unangenehm riechender Dämpfe. Der Körper wurde bei 110° getrocknet und analysirt.

0,4259 Grm. Substanz lieferten 0,3571 CO_2 und 0,1053 H_2O, entsprechend 22,86 pC. C und 2,74 pC. H.

0,2025 Grm. Substanz lieferten 0,8696 $BaSO_4$, entsprechend 58,98 pC. S (nach Carius).

Als einfachster Ausdruck der analytischen Resultate ergiebt sich die Formel $C_2H_3S_2O$.

	Berechnet für $n(C_2H_3S_2O)$	Gefunden
C	22,43	22,86
H	2,80	2,74
S	59,81	58,98.

Um nur eine Möglichkeit zu erwähnen, so könnte das ursprüngliche Oel etwa ein gemischtes Anhydrid aus geschwefelter Glycolsäure und zweifach geschwefelter Glyoxylsäure sein :



$$O\langle{}^{CO-CH_2 . SH}_{CO-CH(SH)_2},$$

in dem Harze würden wir dann etwa ein Condensationsproduct zu erblicken haben, dessen nur *theilweise* Löslichkeit ebenfalls mit der Annahme eines *gemischten* Anhydrids nicht in Widerspruch stehen würde. So lange über jene der Beweis, dafs hier ein chemisches Individuum vorliegt, nicht in anderer Weise geliefert ist, möchte ich auf die Uebereinstimmung der analytischen Zahlen mit der gegebenen Formel kein allzu grofses Gewicht legen und als sicheres Ergebnifs nur betonen, dafs auch hier wieder ein oder mehrere *geschwefelte Reductionsproducte* der Glyoxylsäure gebildet sind, und zwar wiederum auf Kosten eines andern Theils der Glyoxylsäure, der sich, zu Oxalsäure *oxydirt* (neben einem weiteren Reductionsproduct), gröfstentheils in der von dem Oel getrennten wässerigen Lösung vorfindet. Das Silberoxyd scheint bei die-

sem Vorgang die Rolle eines Sauerstoff- oder Schwefelträgers zu übernehmen.

Die verdünnte wässerige Lösung, welche von dem Oel getrennt worden war, wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische, gelb gefärbte Auszug hinterliefs nach dem Eindampfen eine stark saure schwefelhaltige Flüssigkeit, welche sich auf Zusatz von kleinen Mengen Wasser nur vorübergehend trübte. Gröfsere Mengen Wasser fällten aber aus der Lösung ein rothes Oel, das sich erst nach 24 Stunden vollkommen absetzte und dann von der Flüssigkeit getrennt werden konnte. Die saure Flüssigkeit fällte mehrere Metallsalzlösungen, absorbirte nach dem Uebersättigen mit Alkali oder Ammoniak lebhaft Sauerstoff und diente zunächst zur Bereitung des Baryumsalzes *). Da dieses Salz die zur Gewinnung entscheidender Resultate erforderlichen Eigenschaften nicht besitzt, wurde es wieder zerlegt und die abgeschiedene Säure in bekannter Weise in den Aether verwandelt. Der wohlgetrocknete Aether wurde der Destillation, während welcher etwas Schwefelwasserstoff, sowie namentlich gegen das Ende hin etwas Schwefel entwich, unterworfen. Das Destillat wurde in zwei Antheilen aufgefangen.

Der erste Theil war farblos und siedete hauptsächlich um etwa 160°. Der zweite gelb gefärbte Theil ging zwischen 200 und 260°, zumeist zwischen 250 und 260° über. Die niedrig siedende Flüssigkeit wurde in einen evacuirten Exsiccator gestellt, hierauf ihr Schwefelgehalt ermittelt.

0,2968 Grm. Substanz lieferten 0,543 $BaSO_4$, entsprechend 0,074577 S (nach Carius).

	Berechnet für $C_2H_3(C_2H_5)SO_3$	Gefunden
S	26,66	25,13.

Die alkoholische Lösung der Sulfoglycolsäure, denn aus

*) In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1243 findet sich eine ausführliche Beschreibung des Salzes.

diesem Körper mufste die Substanz vorwiegend bestehen, zeigt auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid durchaus die Eigenschaften, welche von Wislicenus beschrieben worden sind. Die von mir erhaltene Quecksilberverbindung ist schneeweifs, chlorhaltig, schmilzt in siedendem Wasser, krystallisirt aber aus heifsem Alkohol in langen weifsen Nadeln.

0,3043 Grm. Substanz lieferten 0,2005 HgS.

	Berechnet für CH_2-S.HgCl, $COOC_2H_5$	Gefunden
Hg	56,42	56,80.

Die zwischen 200 und 260° übergegangene Flüssigkeit wurde zunächst durch Behandeln mit absolutem Alkohol von etwas Schwefel getrennt, hierauf vom Alkohol befreit. Der Geruch der Flüssigkeit ist gerade nicht sehr unangenehm, haftet aber sehr lange an Kleidern und Händen.

0,2774 Grm. Substanz lieferten 0,3582 $BaSO_4$ (nach Carius).

	Berechnet für S<(CH_2-$COOC_2H_5$, CH_2-$COOC_2H_5$)	Gefunden
S	15,53	16,80.

Der Körper ist demnach in überwiegender Menge Sulfodiglycolsäureäther. In der That zeigt der Körper bei Behandlung mit alkoholischem Kali die von J. Wislicenus beschriebenen charakteristischen Erscheinungen. Indessen habe ich nur sehr wenig der Säure in feste Form überführen können. Sie bildet blätterige Krystalle *), welche aber nicht ganz constant und bei etwas niedriger Temperatur schmelzen

*) Bei der Verseifung des Aethers erfolgt auch Bildung einer geringen Menge Oxalsäure. Da ich das Kalisalz der Thiodiglycolsäure öfters in das Bleisalz verwandelte, dieses dann mit Schwefelwasserstoff zerlegte, so kann an eine theilweise Veränderung der Sulfodiglycolsäure gedacht werden. Siehe Sulfodimilchsäure, diese Annalen **196**, 103.

(119 bis 121°) als es der Fall sein dürfte, wenn der Körper reine Sulfodiglycolsäure wäre. Die Hauptmasse meiner Säure behielt syrupöse Form, lieferte aber demungeachtet ein Kaliumsalz, welches die Eigenschaften des thiodiglycolsauren Kalium's besitzt.

0,1324 Grm. Substanz lieferten 0,1407 $BaSO_4$ (nach Carius).

	Berechnet für $S\langle{}^{CH_2.COOK}_{CH_2.COOK}$	Gefunden
S	14,15	14,59.

Um also die bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Glyoxylsäure bei Gegenwart von Silberoxyd und Wasser gewonnenen Resultate kurz zusammenzufassen, so geht die Glyoxylsäure gröfstentheils in Sulfoglycolsäure über (es gelang mir öfters, nachzuweisen, dafs $^2/_3$ des Aethergemisches aus dem Aether jener Säure bestanden). Daneben bildet sich Sulfodiglycolsäure und ein schwefelhaltiges Oel, seiner Zusammensetzung $[n(C_2H_3S_2O)]$ nach ebenfalls ein geschwefeltes Reductionsproduct der Glyoxylsäure. — Diese Reductionsvorgänge lassen sich nur theilweise aus der eigenthümlichen Natur des Schwefelwasserstoffs folgern. Die Bildung einer verhältnifsmäfsig grofsen Menge Oxalsäure deutet auf den Verlauf eines intramolecularen Oxydations- resp. Reductionsprocesses und ist keineswegs die Folge der oxydirenden Wirkung des Silberoxyds.

Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxylsäure.

Wird die Glyoxylsäure mit wässerigem Ammoniak neutralisirt, so entsteht krystallisirbares Ammoniumglyoxylat. Alkoholisches Ammoniak verwandelt dagegen die Säure in mehrere Producte.

Amidoglyoxylsaures Ammoniak. — Eine alkoholische Lösung von Glyoxylsäure giebt mit alkoholischem Ammoniak einen Niederschlag von weifser Farbe und pulverförmiger Beschaffenheit, vorausgesetzt, dafs bei der Operation jegliche

Temperaturerhöhung vermieden worden war. Bei 30 bis 40° backt der Niederschlag zusammen und färbt sich gelb.

Der pulverige Niederschlag vereinigt sich, wenn die Flüssigkeit während des Eintragens des Ammoniaks umgerührt wird, ebenfalls leicht zu gröfseren Massen, die aber eben so wie die an den Gefäfswänden anhaftenden Theile nach der Behandlung mit absolutem Alkohol nach einiger Zeit wieder zu einem Pulver zerdrückt werden können. 20 Grm. Säure liefern durchschnittlich 8 bis 9 Grm. Niederschlag.

Der mit Alkohol ausgewaschene Niederschlag verliert im Exsiccator, selbst nachdem er äufserlich ganz trocken erscheint (5 Stunden), fortdauernd Wasser.

1,9343 Grm. Substanz verloren im Lauf von fünf Tagen 0,1396 Grm.

Nach Ablauf dieser Frist wurde der Körper analysirt :

I. 0,4385 Grm. gaben 0,2373 H_2O.

II. 0,4413 „ „ 0,4712 CO_2 und 0,2359 H_2O.

III. 0,2635 „ „ 0,2789 „ „ 0,1470 „

IV. 0,1813 „ „ 32,3 CC. feuchten Stickstoff bei 741,5 MM. corrigirt.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C	—	29,12	28,87	—
H	6,01	5,94	6,19	—
N	—	—	—	22,64.

Die einfachste Formel, welche sich aus diesen Resultaten für den Körper berechnen läfst, würde sein $C_2H_5N_{1,33}O_{2,2}$, welche sich von der Formel des amidoglyoxylsauren Ammoniaks $C_2H_8N_2O_3$ durch einen Mindergehalt der Elemente des Ammoniaks und des Wassers unterscheidet. Die Formel wird durch die des weiter unten folgenden Kalksalzes bestätigt. Der Körper reagirt schwach aber deutlich *sauer*, wird von Phosphorchlorür und etwas Phosphor zerstört; die wässerige Lösung des frisch bereiteten, nur wenig mit Alkohol gewaschenen Körpers verdunstet zu einem stark alkalischen nicht krystallisirenden Syrup.

Condensation. — Beim Kochen verliert die wässerige Lösung des amidoglyoxylsauren Ammoniums im Mittel 25 pC. Ammoniak und Kohlensäure (als Ammoniumcarbonat berechnet). Die zurückbleibende dunkelgefärbte Flüssigkeit giebt beim Eindampfen einen dunkeln zähen ammoniakhaltigen, aber sauren Syrup, dessen wässerige Lösung von essigsaurem Blei nur unvollständig gefällt wird. Aus dem in Ammoniak löslichen Bleisalze wurde zunächst die syrupöse Säure und aus dieser das Kalksalz bereitet. Dasselbe enthält 8,9 pC. Ca, verliert beim Erwärmen mit Kalkwasser Ammoniak und nimmt Calcium auf. Das so bereitete Salz löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol. Es wurde bei 115° getrocknet und analysirt.

0,2685 Grm. gaben 0,2660 CO_2 und 0,0878 H_2O, entsprechend 27,02 pC. C und 3,63 pC. H.

0,3102 Grm. gaben bei 16° und 754,6 MM. 34 CC. Stickstoff, entsprechend 12,48 pC. N.

0,3425 Grm. gaben 0,1633 $CaSO_4$, entsprechend 14,02 pC. Ca.

Bei den vier anderen Proben schwankt der Kalkgehalt zwischen 13 und 16 pC. Ca. Es rührt diefs theils her von der Schwierigkeit, vollständige Neutralisation herbeizuführen, theils davon, dafs sich beim Eindampfen stets schwer zu beseitigendes Calciumcarbonat bildet.

Einige, wenn auch nicht entscheidende Analysen des Bleisalzes, welches aus dem Kalksalz durch Wechselzersetzung bereitet und bei 110° getrocknet wurde, ergaben 49,43 und 49,81 pC. Pb, 17,66 pC. C und 1,82 und 1,80 pC. H.

Die Natur der Substanz macht die Erlangung genauer Resultate unmöglich. Es dürfte indessen wahrscheinlich sein, dafs die Glyoxylsäure zu einem Körper mit fünf Kohlenstoffatomen im Molecule condensirt worden ist.

Amidoglyoxylsaures Calcium. — Chlorcalcium erzeugt in der wässerigen Lösung des *frisch* bereiteten *wenig* mit Alkohol gewaschenen amidoglyoxylsauren Ammoniaks (weniger reichlich in der Lösung des wie zur Analyse behandelten Salzes) den Niederschlag eines Kalksalzes. Dasselbe wurde

abfiltrirt und mit kaltem Wasser, in welchem es unlöslich ist, vollkommen ausgewaschen. Von kochendem Wasser wird das Salz nicht gelöst aber zersetzt. Auch das trockene Salz verliert beim Erhitzen auf 100° Wasser und Ammoniak. Die Analysen wurden daher mit Substanz ausgeführt, welche längere Zeit im Exsiccator verweilt hatte und noch $^1/_4$ Stunde auf 60° erwärmt worden war.

0,3174 Grm. exsiccatortrockenes Salz verlor bei 100° 0,0148 an Gewicht (Wasser und Ammoniak).

I. 0,3714 Grm. bei 60° getrockneter Substanz lieferten 0,3002 CO_2 und 0,1116 H_2O.

II. 0,2956 Grm. bei 60° getrockneter Substanz lieferten 0,1804 $CaSO_4$.

III. 0,2763 Grm. bei 60° getrockneter Substanz lieferten 0,1692 $CaSO_4$.

	Berechnet für $C_2H_4caNO_3$	Gefunden I.	II.	III.
C	21,82	22,04	—	—
H	3,63	3,34	—	—
Ca	18,18	—	17,95	18,01.

Das amidoglyoxylsaure Calcium färbt sich beim Kochen mit Wasser gelb und verliert Ammoniak. Diese Zersetzung hört aber bald auf, da das Salz dichter wird. Dasselbe erleidet auch beim Kochen mit verdünntem Kalkwasser nur anfangs Zersetzung. In dem Wasser bleiben kleine Mengen eines stickstoffhaltigen Salzes gelöst (Ca = 18,63 pC.). Das ungelöst bleibende stickstoffhaltige Salz *) enthält 20,88 pC. Ca und dürfte vielleicht identisch sein mit dem von Debus **) beschriebenen Körper.

Rother Farbstoff. — Von dem amidoglyoxylsauren Ammonium war eine alkoholische Lösung abgegossen worden, in welcher beträchtliche Mengen Glyoxylsäure in irgend einer Form aufgelöst enthalten sein mufsten. Die Flüssigkeit zeigt

*) Demselben war etwas kohlensaurer Kalk beigemischt, welcher sich durch Behandeln des Salzes mit Kohlensäure enthaltendem Wasser nicht entfernen liefs.

**) S. 204.

beim Stehen an der Luft ein auffallendes Farbenspiel. Ihre gelbe Farbe macht allmälig einem dunkeln Purpurroth Platz, während sie zugleich ein dunkles Pulver, einen ausgezeichneten Farbstoff, ausscheidet. Die Abscheidung dieses Körpers geht nur nach und nach von statten. Die zuletzt ausfallenden Theile stellen denselben im reinsten Zustand vor.

Die Substanz bildet ein dunkles sattbraunes Pulver, welches beim Drücken mit einem Messer Glanz annimmt und einen rothen Strich besitzt. Es löst sich schwierig in Alkohol, leichter in Wasser. Die wässerige Lösung ist kirschroth gefärbt. Der Körper löst sich leicht in verdünnter Salzsäure zu einer scharlachrothen Flüssigkeit, von welcher wenige Tropfen hinreichen, um viele Liter Wasser intensiv zu röthen. Der Farbstoff haftet auf thierischen Membranen, der Haut, eben so auf Seide. Die alkoholische salzsaure Lösung des Körpers wird von Platinchlorid nicht gefällt. Fügt man eine Spur Ammoniak zu dem Gemisch, so reifst der gebildete Platinsalmiak allen Farbstoff nieder. Auch essigsaures Blei fällt den Farbstoff am vollkommensten bei Anwesenheit eines dritten Körpers. Diese Niederschläge sind blau, violett oder röthlich gefärbt.

Die Analyse des stickstoffhaltigen Farbstoffs ergab folgendes Resultat :

0,2019 Grm. gaben 0,2604 CO_2 und 0,0901 H_2O = 35,17 pC. C und 4,95 pC. H.

	Berechnet für			
	$C_2H_5NO_3 - H_2O$	$2(C_2H_5NO_3) - 3H_2O$	C_2HNO	Gefunden
C	32,83	37,5	43,63	35,17
H	4,11	3,13	1,8	4,95.

Zu eben so wenig entscheidenden Resultaten führte die Analyse des Platindoppelsalzes. Das rothe Pulver wurde bei 100° getrocknet.

0,4214 Grm. gaben 0,1115 CO_2 und 0,1048 H_2O, entsprechend 7,22 pC. C und 2,76 pC. H.

0,3755 Grm. gaben 0,1391 Pt, entsprechend 37,04 pC. Pt.

0,5185 Grm. gaben 0,1916 Pt, entsprechend 36,95 pC. Pt.

Andere Darstellung.

0,1075 Grm. gaben 0,0407 Pt, entsprechend 37,86 pC. Pt.
0,1050 „ „ 0,1322 AgCl, „ 31,15 „ Cl.

Dritte Darstellung.

0,1077 Grm. gaben 0,1608 AgCl, entsprechend 36,93 pC. Cl.
Platinsalmiak würde 44,05 pC. Cl und 47,88 pC. H verlangen.

Rückstand. — Die Untersuchung der nach Abscheidung des rothen Farbstoffs zurückbleibenden alkoholischen Lösung hatte kein günstiges Ergebnifs. Wird die durch den Gehalt an Farbstoff schön gefärbte Flüssigkeit abgedampft, so entweicht kohlensaures Ammoniak und es hinterbleibt ein dunkler saurer Syrup, aus welchem sich eine schwärzliche amorphe Masse ausscheidet. Die Substanz dürfte meinen Untersuchungen zufolge in nächsten Beziehungen stehen zu demjenigen Körper, welcher beim Kochen der wässerigen Lösung des amidoglyoxylsauren Ammons erzeugt wird. Das Kalksalz enthält circa 15 pC. Ca.

Einwirkung von Anilin auf Glyoxylsäure.

Glyoxylsäure und Anilin wirken in sehr energischer Weise auf einander ein, so dafs nur bei Inhaltung eines geeigneten Verfahrens wohlcharakterisirte Abkömmlinge der Säure erhalten werden können.

Die Lösung von 42 Grm. syrupöser Glyoxylsäure in einem halben Liter Wasser wurde allmälig mit 75 Grm. Anilin versetzt. Die ersten 50 Grm. der Base lösen sich rasch. Ein Niederschlag, welcher sich jetzt abzuscheiden beginnt, erschwert die Einwirkung der weiteren 25 Grm. Anilin, weshalb dieselben nur nach und nach eingerührt werden dürfen. Der anfänglich nur schwach gelbliche, alsbald intensiv gelbroth werdende Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, andauernd mit kaltem Wasser ausgewaschen *) und auf

*) Die Waschwasser hinterliefsen eine halbteigförmige Masse, welche sich gröfstentheils in Ammoniak und Barytwasser auflöst.

einem Backstein getrocknet. Sein Gewicht betrug jetzt 96 Grm. Es hätten im günstigsten Fall nur 84 Grm. Anilglyoxylsäure gebildet werden können.

Um nun womöglich zu einem chemischen Individuum zu gelangen, wurde zunächst mit einem Gemische von Alkohol und Aether wiederholt extrahirt.

Der roth gefärbte Auszug hinterliefs beim Eindampfen in gelinder Wärme nicht viel dunkeln, zähflüssigen Rückstand, der sich zum Theil in Ammoniak löst. Dem Rückstand konnte ferner mittelst Salzsäure Anilin entzogen werden. Das zurückbleibende weder in Ammoniak noch in Salzsäure lösliche dunkel gefärbte Harz erweicht bei etwa 20°, schmilzt in siedendem Wasser, entwickelt beim Kochen damit wesentlich Kohlensäure und Anilin.

Der mit Aetheralkohol erschöpfte Körper löst sich nicht in kaltem Wasser, in Alkohol in sehr geringer Menge auf. Die alkoholische Lösung färbt Seide echt gelb, ähnlich wie „jaune indien". In Salzsäure löst er sich vollkommen auf. Die rothgefärbte Lösung scheidet nach längerem Stehen ein roth gefärbtes Pulver ab, von welchem weiter unten (vgl. S. 225) die Rede sein wird; Platinchlorid fällt aus der Lösung Anilinplatinchlorid in schmieriger Form. Die Substanz löst sich in Ammoniak unter Verlust von Anilin auf, welches mit Aether aus der farblosen Flüssigkeit ausgeschüttelt wurde. Beim Ansäuern mit Salzsäure färbt sich dieselbe zunächst gelb, dann gelbroth und scheidet endlich einen gelbrothen Körper ab. Diese Erscheinungen deuten darauf hin, dafs ein Gemenge mehrerer Substanzen vorliegt, was auch die Resultate der Analysen erkennen lassen.

0,3765 Grm. lufttrockene Substanz lieferten 0,8583 CO_2 und 0,2041 H_2O, entsprechend 62,18 pC. C und 6,02 pC. H.

Der Körper verlor beim Erhitzen auf 100° wenig Wasser, reichlich Anilin.

0,8931 Grm. verloren 0,0846, entsprechend 9,47 pC.

0,2806 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,6649 CO_2 und 0,1475 H_2O, entsprechend 64,70 pC. C und 5,84 pC. H.

Die Vermuthung das Anilinsalz der Anilglyoxylsäure sei ein Bestandtheil dieser Substanz, gewinnt in Anbetracht ihrer Eigenschaften an Wahrscheinlichkeit. Thatsächlich läfst sich reines anilglyoxylsaures Anilin nach dem beschriebenen Verfahren darstellen, wenn mit kleinen Mengen Material operirt wird. Das nur wenig gelb gefärbte Salz besitzt im Wesentlichen die Eigenschaften des oben beschriebenen Körpers. Das Salz wurde im exsiccatortrockenen Zustand analysirt.

0,2067 Grm. lieferten 0,5230 CO_2 und 0,1192 H_2O.

	Berechnet für $HC\langle^{N.C_6H_5}_{COONH_3C_6H_5}$	Gefunden
C	69,42	69,01
H	5,78	6,39.

Um nun das Vorhandensein dieses Salzes in dem oben beschriebenen bisher nicht rein erhaltenen Product nachzuweisen, wurde dasselbe in das Baryumsalz verwandelt. Beim Auflösen in heifsem Barytwasser spaltete sich Anilin ab, welches mittelst Aether entfernt wurde. Während des Eindampfens der durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreiten Lösung schied sich eine gelbgefärbte Substanz aus, welche nur wenig Baryum enthält und sich durch etwas Alkohol aus der verdünnten wässerigen Lösung zum gröfsten Theil abscheiden läfst. Das Baryumsalz selbst ist in Wasser aufserordentlich leicht, in absolutem Alkohol nicht löslich. Es ist ein ausgezeichneter gelber Farbstoff und überragt in färbender Kraft das Chromgelb. Beim Erhitzen entweichen gelbe Dämpfe, durchzogen von dunkelrothen.

1,2775 Grm. verloren bei 100° nur 0,004 H_2O.
0,1798 „ lieferten 0,0967 $BaSO_4$.
0,5818 „ „ 0,3045 „

	Berechnet für $C_8H_6baNO_2$	Gefunden	
Ba	31,64	31,62	30,77.

Demnach bestand der verarbeitete Körper in der That zum Theil aus dem Anilinsalz der Anilglyoxylsäure. Es blieb die Natur der Beimengungen zu ermitteln. Zur Lösung dieser Frage führte das Studium seines Verhaltens gegen siedendes Wasser und gegen verdünnte Salzsäure.

20 Grm. lufttrockener Substanz wurden mit einem halben Liter Wasser übergossen und unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Es entwichen kleine Mengen von Kohlensäure, viel Anilin. Nachdem sämmtliche Base abdestillirt war, wurde die Operation unterbrochen, der im Kolben gebliebene braunrothe Rückstand abfiltrirt und andauernd mit heifsem Wasser ausgewaschen. Sein Gewicht betrug im Mittel 9,45 Grm. In der wässerigen Lösung finden sich weitere 2 bis 3 Grm. wesentlich derselben Substanz.

Der Körper löst sich schwer in heifsem Wasser und in Salzsäure, leicht in heifsem Barytwasser unter Veränderung aber ohne Anilinverlust. Er wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

I. 0,3190 Grm. lieferten 0,8029 CO_2 und 0,1447 H_2O.

II. 0,2311 „ „ 0,5787 „ „ 0,1016 „

III. 0,2401 „ „ bei 734,3 MM. und 15° 21,2 CC. N.

Diese Resultate führen zur Formel des Anhydrides der Anilglyoxylsäure :

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C	68,57	68,62	68,29	—
H	4,29	5,01	4,88	—
N	10,00	—	—	9,98.

Derselbe Körper fällt aus der Lösung des rohen anilglyoxylsauren Anilins in Salzsäure nach einiger Zeit aus (vgl. S. 223). Die Flüssigkeit scheidet zunächst ein dichtes ziegelrothes, später ein lockeres Pulver von gelblichem Farbentone ab. Das mit Wasser ausgewaschene, bei 100° getrocknete rothe Pulver wurde analysirt.

0,1916 Grm. lieferten 0,4847 CO_2 und 0,0875 H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_3$	Gefunden
C	68,59	69,00
H	4,29	5,07.

Das Anilglyoxylsäureanhydrid löst sich, wie oben erwähnt, leicht in heifsem Barytwasser auf, wird aber nur allmälig in das Baryumsalz umgewandelt, welches sich auf diese Weise nur schwer in ganz reinem Zustand gewinnen läfst (siehe S. 224). Salze sechs verschiedener Darstellungen schwankten im Baryumgehalt von 20,28 bis 27,23 pC.

Aus dem Vorstehenden erhellt, dafs das Anilglyoxylsäureanhydrid aller Wahrscheinlichkeit nach der zweite Bestandtheil des rohen anilglyoxylsauren Anilins war und möglicherweise die Färbung desselben verursachte.

Wird das rohe anilglyoxylsaure Anilin in kleinen Retörtchen erhitzt, so entweichen nach einander Wasser, Anilin, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Dämpfe von eigenthümlichem Geruch, gelber und intensiv braunrother Farbe. Der Retortenhals beschlägt sich mit einem krystallinischen Sublimat. 36 Grm. Substanz lieferten etwa 3 Grm. Wasser, 8 Grm. Anilin und 1 Grm. des krystallisirten Sublimats.

Dasselbe ist in Wasser, Säuren und Alkalien fast ganz unlöslich, wird recht schwer von Aether, leichter von siedendem Alkohol aufgenommen, aus welchem es in langen spröden, bei 234° schmelzenden, sublimirbaren Nadeln krystallisirt. Wie noch die Analyse bestätigte ist der Körper Carbanilid.

I. 0,1485 Grm. Substanz lieferten 0,4004 CO_2 und 0,0821 H_2O.

II. 0,1267 „ „ „ bei 11° und 757 MM. 14,25 CC. N.

	Berechnet für $CO(NH.C_6H_5)_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	73,58	73,63	—
H	5,66	6,15	—
N	13,21	—	13,39.

Die in der vorstehenden Untersuchung mitgetheilten Resultate fasse ich in folgenden Sätzen zusammen:

1) Der Uebergang der Glyoxylsäure in Oxalsäure und Glycolsäure ist geknüpft an die Zersetzung eines Salzes von bestimmter Zusammensetzung.

2) Gegen Blausäure und gegen Schwefelwasserstoff zeigt die Glyoxylsäure das Verhalten der ihr homologen Brenztraubensäure *).

3) Ammoniak wandelt die Glyoxylsäure in Amidoglyoxylsäure, Anilin in Anilglyoxylsäure um.

4) Die Glyoxylsäure zeigt das Verhalten eines Aldehyds.

5) Die Glyoxylsäure unterscheidet sich von der Brenztraubensäure scharf durch die geringere Neigung zu Condensationen, was auf den Mangel eines Kohlenwasserstoffrestes (Methyl) zurückzuführen ist.

Anhang. Der Wassergehalt des glycolsauren Calciums **).

Vom glycolsauren Calcium erhielt Debus Krystalle, welche bald drei, bald fünf Atome Wasser einschlossen. Nach Fahlberg soll es zwei Modificationen des Salzes geben, von welchen die eine wasserfrei ist, die andere vier Molecule Wasser enthält.

Glycolsaures Calcium, welches aus verdünnten kalten Lösungen krystallisirt, enthält stets vier Molecule Wasser.

0,5268 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 115° 0,1468 H_2O = 27,85 pC. H_2O.

0,1542 Grm. entwässertes Salz lieferten 0,1108 $CaSO_4$, entsprechend 0,03259 Ca = 21,12 pC. Ca.

	Berechnet für $(C_2H_3O_3)_2Ca + 4H_2O$	Gefunden
H_2O	27,48	27,85
	$(C_2H_3O_3)_2Ca$	
Ca	21,05	21,12.

*) Diese Annalen **188**, 293.

) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12, 464.

Scheidet sich aber das Calciumglycolat aus *stark eingeengten und übersättigten Lösungen rasch* ab, so enthält es nur *drei* Molecule Krystallwasser.

0,2785 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 115° 0,0622 H_2O.

0,2074 „ entwässertes „ lieferten 0,1482 $CaSO_4$.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_2H_3O_3)_2Ca + 3\,H_2O$	
H_2O	22,12	22,33
	$(C_2H_3O_3)_2Ca$	
Ca	21,05	21,02.

Braunschweig, 21. März 1879.

Ueber die Kohlenhydrate der Topinamburknolle, besonders das Lävulin;

von Dr. *E. Dieck und B. Tollens.*

(Eingelaufen den 29. April 1879.)

I. *Studium der Kohlenhydrate.*

Ueber obigen Gegenstand haben wir vor einiger Zeit in einem nicht speciell chemischen Journal *) eine Abhandlung veröffentlicht, deren Resultate in etwas abgekürzter Form in diesen Blättern niedergelegt sind.

Die Topinamburknolle oder Erdbirne (Helianthus tuberosus L.), welche bekanntlich häufig angebaut wird, ist seit langer Zeit vielfach untersucht worden, und zahlreiche bezügliche Beobachtungen finden sich in der Literatur zerstreut. Aufserordentlich fleifsig gesammelt und durch eigene Beobachtungen

*) Journal für Landwirthschaft von Henneberg und Drechsler neue Folge 1, 187. Inaugural-Dissertation von E. Dieck, Göttingen 1878.

vermehrt, finden sich diese Notizen in den Monographien von Dragendorff*) und von Prantl**) zusammengetragen, so dafs wir in Hinsicht auf die meisten älteren Arbeiten fast stets auf diese Schriften verweisen können und uns hier begnügen, die Arbeiten von Braconnot***) und von Payen†) zu citiren. Von den neueren Arbeiten über Topinambur möchten wir diejenigen von Ville und Joulie††), Dubrunfaut†††) und O. Popp*) hervorheben.

Trotz der grofsen Zahl von Forschern, welche sich mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, ist derselbe keineswegs völlig erledigt, wenn auch Klarheit sich wenigstens über einige der in den genannten Knollen vorhandenen Stoffe zu verbreiten beginnt.

Es finden sich in den Topinamburknollen mehrere Kohlenhydrate in wechselnder Menge, je nach der Jahreszeit, der Zeit der Herausnahme der Knollen aus dem Boden u. s. w. Es sind *Inulin*, ferner ein *amorpher gummiartiger Stoff*, linksdrehender gleichfalls nicht krystallisirender *Zucker* und vielleicht *Rohrzucker* **) darin gefunden worden.

Leider sind die Eigenschaften der einzelnen Stoffe nicht solche, welche eine leichte Trennung und Reinigung erwarten

---

*) G. Dragendorff, Materialien zu einer Monographie des Inulins, St. Petersburg 1870.

**) K. Prantl, das Inulin, München 1870.

***) Ann. chim. phys. [2] **25**, 358.

†) Ann. chim. phys. [2] **26**, 98.

††) Moniteur scientifique **10**, 836 (1866) citirt nach Dragendorff, Prantl, sowie die folgenden: Bulletin soc. chim. [2] **7**, 262; Zeitschrift für Chemie neue Folge **3**, 475.

†††) Compt. rend. de l'Acad. **64**, 764; Zeitschrift für Chemie neue Folge **3**, 306.

*) Diese Annalen **156**, 181.

**) Dubrunfaut, a. a. O. S. 765, siehe übrigens Prantl a. a. O. S. 53.

lassen, denn abgesehen von dem Rohrzucker, der jedenfalls nur zuweilen und in geringer Menge vorhanden, ist nur das Inulin ein gut sich abscheidender Körper, welcher wenigstens Sphärokrystalle bildet; die übrigen sind durch Fällen mit Alkohol resp. Aether oder Abdampfen, und zwar nur amorph zu gewinnen.

Inulin ist von Braconnot und von Payen in relativ beträchtlicher Menge (1,78 pC. des Saftes, a. a. O. S. 361, 3 pC. der frischen Knollen nach einem Citat Dragendorff's) in der Topinamburknolle gefunden, von Herth*) u. A. dagegen nicht, und Braconnot**) sowie viele Andere***) sahen das Inulin beim Aufbewahren allmälig verschwinden †).

Die neben dem Inulin vorhandenen Stoffe sind zu verschiedenen Zeiten studirt und mit Namen belegt worden. Ville und Joulie (a. a. O.) nennen den durch Alkohol aus dem vom eventuell vorhandenen Inulin getrennten, dann zum Syrup eingedampften Saft gefällten gummiartigen Stoff *Lävulin*, Popp (a. a. O.) nennt ihn *Synanthrose*, erstere rechnen ihn zu den Gummiarten, Popp dagegen zu den Zuckern, letzterer stellt ihn dem Rohrzucker zur Seite ††).

---

*) Landwirthschaftliches Correspondenzblatt für das Grofsherzogthum Baden, Jahrgang 1855, S. 39, citirt nach Dragendorff a. a. O., S. 13.

**) Braconnot a. a. O. S. 359.

***) Siehe die betreff. Citate in Dragendorff's Monographie, S. 13 bis 15.

†) Dasselbe ist bei einigen anderen inulinhaltigen Pflanzen beobachtet worden, so in den Dahlienknollen, in den Wurzeln von Taraxacum officinale (s. Dragendorff a. a. O. S. 8 ff.); in den Wurzeln von Cichorium Intybus fand Waltl (Buchner's Repertor. f. Pharm. 37, S. 264) einmal bedeutende Mengen Inulin, einmal dagegen keines, so dafs er glaubt, dafs auf Kosten von Inulin Zucker gebildet sei u. s. w.

††) In neuester Zeit (Comptes rendus 82, 679) ist von A. Müntz aus dem Roggen eine indifferente Substanz abgeschieden worden,

Auch Dragendorff (a. a. O. S. 84) hat diesen Stoff aus den Knollen erhalten, er hält ihn für identisch mit einem von ihm durch Erhitzen von Inulin mit Wasser erhaltenen Umsetzungsproducte des ersteren, welches zwischen Inulin und Lävulose steht (S. 79).

Die genannten Forscher stützen sich zur Begründung ihrer Ansichten über die gummi- resp. zuckerartige Natur des genannten Stoffes zum Theil auf seine Zusammensetzung. Nach Popp ist die Zusammensetzung der (aschehaltigen) Synanthrose $C_{12}H_{22}O_{11}$, also identisch mit der des Rohrzuckers, Ville und Joulie geben (in den uns zugänglichen Quellen) nur an, dafs kein Stickstoff darin ist, Dragendorff (S. 85) findet für den aus Topinambur hergestellten Stoff (aschenfrei berechnet) C 43,79 pC. und H 6,32 pC., was am besten mit $C_6H_{10}O_5$ übereinstimmt, oder mit der Zusammensetzung des Dextrins.

Um etwas mehr Klarheit in die Sache zu bringen, haben wir *Lävulin* *) oder *Synanthrose* dargestellt und sind hierin besonders den Vorschriften Popp's gefolgt. Wir können in Betreff der beim Darstellen auftretenden Erscheinungen sowie der Eigenschaften des Productes die Angaben jenes Forschers völlig bestätigen.

Das Material zu den Untersuchungen bildeten die röthlichen und die gelben Knollen zweier Varietäten von Helianthus tuberosus L., welche im Versuchsgarten des hiesigen landwirthschaftlichen Instituts gezogen und von Prof. Drechsler uns freundlichst zur Verfügung gestellt waren. Sie wurden gegen das Ende November oder im December zweier auf einander folgender Jahre nach Bedarf aus dem zuweilen gefroren gewesenen Boden genommen und verarbeitet. Einen Unter-

---

welche mit Säuren eine linksdrehende (Im Chem. Centralblatt 1878 S. 819 findet sich als Druckfehler „rechts") Glycose giebt, und welche er als Popp's Synanthrose anspricht.

*) Man schreibt wohl richtiger Lävulin als Levulin.

schied im Verhalten der Varietäten konnten wir nicht wahrnehmen.

Im allgemeinen folgten wir den von Popp gegebenen Vorschriften. Es wurden Topinamburknollen zerrieben und der Saft ausgeprefst; dann z. B. 880 Grm. des gewonnenen sehr schwach säuerlich reagirenden Saftes mit 120 Grm. Bleiessig zur Fällung von Albumin, Farbstoff, Pflanzensäuren *) u. s. w. versetzt, von dem Niederschlage abfiltrirt und die nun neutral reagirende Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit. Die freie Essigsäure enthaltende Lösung wurde nach dem Filtriren mit etwas Magnesia neutralisirt, filtrirt und hierauf das Filtrat im Wasserbade verdampft. Die erhaltene Masse war nach dem Erkalten völlig amorph, bräunlich gelb, syrupförmig. Sie wurde nach Popp's Vorschrift mit verdünntem (60 procentigem) Alkohol erwärmt und löste sich hierin bis auf einen geringen Theil. Im Filtrat brachte absoluter Alkohol eine syrupartige Fällung hervor, welche nach dem Abgiefsen der alkoholischen Flüssigkeit mit neuen Mengen absoluten Alkohols zuerst geschüttelt, dann im Mörser verrieben wurde, wobei sie zuerst zähen, dann körnigen, endlich pulverigen Zustand annahm. Zu besserer Reinigung wurde sie in wenig Wasser gelöst, mit absolutem Alkohol wieder gefällt u. s. w., und diefs Verfahren noch zwei oder drei Mal wiederholt. Endlich wurde das jetzt fast weifse Pulver mit Aether übergossen und der Aether nach dem Abgiefsen einige Male erneuert; darauf wurde filtrirt und der Filterinhalt nach dem Pressen zwischen Papier über Schwefelsäure getrocknet.

So erhielten wir die Popp'sche Synanthrose als weifsgelbe, leichte, trockne, jedoch an der Luft sehr rasch klebrig und feucht werdende Masse, welche sich in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht, dagegen nicht oder kaum in

---

*) Braconnot (a. a. O. 369) hat Citronensäure gefunden.

Aether und absolutem Alkohol löste, wie aus der Darstellung hervorgeht.

Bei späteren Bereitungen haben wir die Behandlung mit 60 procentigem Alkohol mit Rücksicht auf die äufserst geringe Menge des dabei bleibenden Rückstandes aufgegeben und die mit Magnesia gesättigte eingedampfte Masse theils nach vorhergehender Behandlung mit Thierkohle (welche wenig Aenderung hervorbrachte), theils direct mit Alkohol gefällt.

Bei einer anderen Darstellung wandten wir zum Neutralisiren der nach dem Entbleien mit Schwefelwasserstoff frei werdenden Säure Ammoniak an, ohne dafs das äufsere Resultat sich änderte (Analysen sind von dieser Portion nicht gemacht).

Das erhaltene Product ist, wie auch Popp, Ville und Joulie, sowie Dragendorff fanden, als optisch inactiv zu betrachten, denn wenn es auch einmal geringe Rechtsdrehung zeigte, gab es ein anderes Mal geringe Linksdrehung; z. B. fanden wir einmal $\alpha_D = 2{,}82^0$ rechts, ein anderes Mal $3{,}85^0$ links *).

Um die Zusammensetzung des Productes festzustellen, trockneten wir es bei 100 bis 110° **) und unterwarfen es dann sogleich der Elementaranalyse. In einer anderen Portion derselben Substanz wurde die Asche bestimmt, worauf dann die erhaltenen Mengen C und H auf aschefreie Substanz umgerechnet wurden. Die Asche bestand zum gröfsten Theil aus Magnesia mit etwas Kalk.

Zu den Bestimmungen wurde Substanz von drei verschiedenen Darstellungen verwandt :

Darstellung I.

1.	0,4415 Grm.	Synanthrose gab	0,0260 Asche	=	5,89 pC.	Mittel
2.	0,4910 „	„ „	0,0274 „	=	5,58 „	5,74 pC.

*) Siehe auch Dragendorff a. a. O. S. 82. Es mögen übrigens auch hier Modificationen existiren.

**) Hierbei schwillt es während des Fortgehens von etwas zurückgehaltenem Aether zu einer sehr leichten porösen Masse auf.

3. 0,4204 Grm. Synanthrose gab 0,6336 CO_2 und 0,2449 H_2O.
4. 0,3772 „ „ „ 0,5783 „ „ 0,2106 „

Darstellung II.

5. 0,3251 Grm. Synanthrose gab 0,0201 Asche = 5,99 pC. } Mittel
6. 0,1746 „ „ „ 0,0110 „ = 6,30 „ } 6,15 pC.
7. 0,3005 „ „ „ 0,4562 CO_2 und 0,1663 H_2O.
8. 0,3883 „ „ „ 0,5919 „ „ 0,2156 „

Darstellung III.

9. 0,3758 Grm. Synanthrose gab 0,0257 Asche = 6,83 pC. } Mittel
10. 0,2924 „ „ „ 0,0198 „ = 6,77 „ } 6,80 pC.
11. 0,4117 „ „ „ 0,6293 CO_2 und 0,2293 H_2O.
12. 0,3447 „ „ „ 0,7451 „ „ 0,2770 „

Hieraus folgt folgende procentische Zusammensetzung :

	I.		II.		III.	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	41,10	41,74	41,40	41,57	41,68	41,49
H	6,46	6,21	6,15	6,17	6,18	6,28
Asche	5,74		6,15		6,80.	

Berechnet man die erhaltenen Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff auf aschenfrei gedachte Substanz, so erhält man :

	I.		II.		III.	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	43,60	44,28	44,10	44,29	44,72	44,52
H	6,86	6,51	6,51	6,57	6,63	6,74
O	49,54	49,21	49,39	49,14	48,65	48,74.

Im Mittel ergiebt also :

	aschehaltige Substanz	aschefreie Substanz
C	41,50	44,25
H	6,24	6,64
O	52,26	49,11.

Die für die aschenhaltige Substanz von uns gefundene Zusammensetzung stimmt mit der von Popp angegebenen überein, denn er fand *) im Mittel C 41,95 pC., H 6,40 pC. Hiervon differirt jedoch bedeutend die Zusammensetzung der aschenfrei berechneten Substanz, und es ist nicht möglich,

*) Diese Annalen **156**, 185.

diese mit der von Popp aufgestellten Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, welche 42 pC. C und 6,44 pC. H verlangt, in Einklang zu bringen. Dagegen entspricht die Formel $C_6H_{10}O_5$ genügend dem gefundenen Werthe.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_5$	Gefunden im Mittel obiger sechs Analysen
C	44,44	44,25
H	6,17	6,64
O	49,39	49,11.

Dragendorff*) hat nach Abzug von 4,2 pC. Asche 43,73 pC. Kohlenstoff und 6,32 pC. Wasserstoff in aus Topinambur (jedoch ohne Anwendung von Bleiessig und Magnesia) hergestelltem Lävulin gefunden.

Die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ ist nun diejenige, welche dem Dextrin, dem Gummi, sowie auch der Stärke zugeschrieben wird, weicht aber von der der Zuckerarten ab. Die allgemeinen Eigenschaften des von uns dargestellten Körpers sind ebenfalls diejenigen des Dextrins und Gummis. Die Eigenschaften desselben, nicht zu krystallisiren, durch Alkohol zuerst als Syrup abgeschieden, bei wiederholter Bearbeitung damit anfangs zäh, endlich pulverig zu werden, und beim Erwärmen mit Wasser und verdünnten Säuren in Zucker überzugehen, sind genau die des Dextrins. Somit glauben wir, dafs der fragliche Körper nicht mit einem Namen belegt werden darf, welcher an diejenigen der Zuckerarten erinnert, sondern einen dem Namen des Dextrins entsprechenden führen mufs, d. h. der Name darf nicht in „ose“ endigen, sondern mufs die Endung „in“ besitzen.

Wir schliefsen uns deshalb Ville und Joulie an, welche dem Stoffe aus dem Topinambur, obgleich er optisch so gut wie indifferent ist, den Namen „Lävulin“ beigelegt haben, da

*) a. a. O. S. 85.

ein Name wie „Synantherin" oder ein ähnlicher, Verwirrung *) anrichten möchte und Ville und Joulie augenscheinlich denselben Stoff in Händen gehabt haben.

Lävulin reducirt alkalische Kupfertartratlösung nicht **), wohl aber tritt nach vorherigem Kochen mit Säure starke Reduction der Kupferlösung ein. Z. B. ergab ein Versuch folgende Zahlen : 1,5122 Grm. Lävulin wurden in Wasser zu 100 CC. gelöst, mit fünf Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt und im Wasserbade mit aufgesetztem langen Rohr vier Stunden auf 100° C. erwärmt. 7,6 CC. dieser Flüssigkeit reducirten 20 CC. Fehling'sche Lösung, entsprachen also 0,1 Grm. Zucker und folglich entsprachen den ursprünglichen 1,5122 Grm. 1,31579 Grm. Zucker. Die Lösung hatte sich bei der Ausführung der Operation gebräunt und es kann dadurch das Deficit an Zucker hervorgebracht sein ***). Wir haben die Versuche mit Fehling'scher Lösung nicht fortgesetzt, sondern uns damit begnügt zu constatiren, dafs ein stark Kupfer reducirender Zucker entsteht, und unser Hauptaugenmerk auf Feststellung der optischen Eigenschaften desselben gerichtet.

Wie schon früher erwähnt ist das Lävulin optisch inactiv, indem es die Polarisationsebene des Lichtes nicht ablenkt. Beim Erhitzen mit Säure geht es jedoch, je nach der Zeitdauer der Erwärmung und je nach der Concentration der Säure, in einen mehr oder weniger stark linksdrehenden Körper über.

---

*) Siehe Dragendorff's ähnlichen Schlufs a. a. O. S. 79.

**) Wenigstens nicht sogleich, nach längerem Kochen tritt meist eine Spur Kupferoxydulabsatz auf, wie diefs bei vielen Kohlenhydraten der Fall ist, welche nach gewöhnlicher Annahme Fehling'sche Lösung nicht reduciren.

***) Es könnte vielleicht dieses Deficit nur scheinbar und dadurch hervorgebracht sein, dafs der entstehende Zucker ein anderes Reductionsvermögen als Glycose besitzt, oder es könnte auch neben Lävulose möglicherweise ein wohl definirter anderer nicht reducirender Körper sich aus Lävulin gebildet haben.

Vollständige Umwandlung findet, wie man aus folgenden Polarisationen sieht, nur durch 5 bis 6 stündiges Kochen des Lävulins mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure resp. Salzsäure bei 100° C. statt.

In der folgenden Tabelle enthält : Columne 1 die abgewogenen Mengen unmittelbar vorher bei 100° C. getrocknetes Lävulin, Columne 2 das Volum der Lösung, welches zur Polarisation diente. Es wurden die in Columne 1 angegebenen Mengen in etwas weniger Wasser gelöst, die in Columne 3 angegebenen Mengen Schwefelsäure zugesetzt und nach dem Erwärmen zu dem bezeichneten Volumen aufgefüllt. Bei der ersten Bestimmung wurden die ursprünglich vorhandenen 30 CC. Lösung durch Zusatz von etwas Ammoniak bis zur Neutralisation und dann von Bleiessig auf das angegebene Volumen gebracht. Bei den übrigen Bestimmungen fanden solche Zusätze nicht statt, wohl aber zuweilen Erwärmen mit geringen Mengen chemisch reiner sehr wirksamer Thierkohle.

Columne 4 bezeichnet die Zeit des Erhitzens. Columne 5 den Grad des Wasserbades, in welchem die Erhitzung stattfand. Columne 6 die Ablenkung im Wild'schen Apparat. Columne 7 die für Lävulin berechnete specifische Drehung nach links oder (α) D, ohne Berücksichtigung der Asche (6,23 pC. im Durchschnitt). Columne 8 (α) D mit Berücksichtigung der Asche des Lävulins. Columne 9 enthält die im Verhältnifs der Formeln $C_6H_{12}O_6$: $C_6H_{10}O_5$ oder 10 : 9 verminderten Zahlen der Columne 8, welche die spec. Drehung (in circa 4 procentiger Lösung) angeben, welche dem aus Lävulin entstehenden Zucker von der Formel $C_6H_{12}O_6$ zukommt, falls er ein einheitlicher ohne Nebenproducte aus Lävulin $C_6H_{10}O_5$ entstehender Körper ist.

Die Beobachtungen 1 bis 5 sind im 100 MM. Rohr, 6 bis 9 im 200 MM. Rohr angestellt, letzteres, mit Wasserkühler versehen *), erlaubte, die Temperatur des Rohres auf 20 bis 22° C. zu halten.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 905, 1533.

Tabelle *).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1	2,1186 Grm.	35 CC.	5 Tropf.	20 Min.	60°	1°23,9′	23,10°	24,68°	22,17°
2	2,0538 „	50 „	2 „	3 Std.	75°	1°14,7′	30,31°	32,32°	29,09°
3	1,6911 „	50 „	2 „	3 „	100°	1°23,85′	41,32°	44,07°	39,66°
4	1,5968 „	50 „	5 „	3 „	100°	1°26,5′	45,14°	48,13°	43,32°
5	2,0341 „	50 „	7 „	3 „	100°	1°54′	46,70°	49,80°	44,82°
6	2,0041 „	50 „	10 „	6 „	100°	3°28′	43,25°	46,12°	41,51°
7	2,3273 „	50 „	10 „	6 „	100°	3°39′	39,17°	41,77°	37,59°
8	2,0788 „	50 „	8 „	6 „	100°	4°35′	48,81°	52,05°	46,84°
9	1,9887 „	50 „	8 „	6 „	100°	3°54′	49,03°	52,29°	47,06°

Man sieht, dafs mit der Dauer des Erhitzens und der Concentration der Säure bis auf acht Tropfen die drehende Kraft des entstandenen Productes zugenommen, bei noch weiterer Vermehrung der Säure jedoch wieder abgenommen hat. Eine sechs Stunden dauernde Erhitzung bis auf 100° mit acht Tropfen Schwefelsäure in 50 CC. möchte deshalb wohl die beste Bedingung zur Inversion darstellen. Es ergiebt sich aus den unter diesen Bedingungen angestellten Polarisationen eine specifische Drehung im Natriumlichte bei 20 bis 22° C. von nahe 47° links für circa 4 procentige Lösungen des entstandenen Zuckers und von circa 52°, wenn man das angewandte Lävulin in die Rechnung einführt.

Dragendorff giebt für auf gleiche Weise aus Topinambur erhaltenen Zucker — 56,46° (a. a. O. S. 85), Popp **) — 54,09°, und letzterer führt an, dafs Temperaturdifferenzen auf die Gröfse der Drehung nicht merklichen Einflufs haben ***).

Diese Zahlen sind viel kleiner als die für reine Lävulose (meist für die Beobachtungstemperatur von 14° C.) ange-

*) Es wäre möglich, dafs die von uns gefundenen Zahlen zum Theil durch Zersetzung des ursprünglich vorhandenen Zuckers mit Salzsäure erniedrigt worden sind, wenigstens deutet die stets auftretende Gelbfärbung und auch das oben angeführte Resultat der Titrirung des Zuckers aus Lävulin darauf.

**) Auf Natriumlicht berechnet sich aus seinen Angaben — 48,22°.

***) Müntz's Lävulose aus Roggenlävulin zeigt α_D = — 53° bei 23° C. (Comptes rendus 87, 679).

gebenen; es sind nämlich nach Neubauer *) (Lävulose im Invertzucker) $(\alpha)_D = -100^0$, nach Dubrunfaut **) $(\alpha)_j = -106^0$, nach Prantl ***) $(\alpha)_j = -103{,}86^0$, nach Krusemann †) $(\alpha)_D = -54{,}16$ bis $70{,}75^0$, nach Dragendorff ††) 82,9 bis $136{,}36^0$ für durch Einwirkung von Wasser auf Inulin bereitete Lävulose, 63,9 bis $107{,}16^0$ für mittelst verdünnter Säure †††) bereitete.

Um eine gröfsere Menge des sich unter dem Einflusse verdünnter Säure bildenden Zuckers zu gewinnen, haben wir 30 Grm. Lävulin in 300 CC. Wasser mit 30 Tropfen concentrirter Schwefelsäure einige Stunden im Wasserbade im Kolben mit aufgesetztem langen Rohr erhitzt, darauf die Schwefelsäure entfernt und die Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft, wobei ein auch nach Monaten nicht krystallisirender Syrup blieb.

5,0523 Grm. desselben wurden zu 100 CC. gelöst. Von dieser Lösung reducirten 4 CC. 25 CC. Fehling'sche Lösung, es enthielten also die 5,0523 Grm. angewandten Syrups 3,125 Grm. reducirenden Zucker oder 61,853 pC. Lävulose.

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 827.

) Dubrunfaut giebt für $(\alpha)_j$ der Lävulose aus Invertzucker -106^0 bei 14^0 C., auf $(\alpha)_D$ umgerechnet ist diefs annähernd $-106 \times \frac{21{,}67}{24{,}5} = -92{,}9^0$. Wenn man die neueren Angaben von Lescoeur und Morelle (Compt. rend. **87, 216), wonach Inulin die Zahl $(\alpha)_D = 36{,}44^0$ besitzt, mit der Angabe von Dubrunfaut, dafs die daraus entstehende Lävulose ein $^5/_2$ mal gröfseres Drehungsvermögen besitzt, und dem Uebergange von $C_6H_{10}O_5$ in $C_6H_{12}O_6$ (162 : 180) combinirt, erhält man $(\alpha)_D = -36{,}44 \times {}^5/_2 \times {}^9/_{10} = -81{,}99^0$.

***) a. a. S. 18 und 24. Nach Landolt, optisches Drehungsvermögen S. 167 oder Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie **7**, S. 9, berechnet sich $(\alpha)_D = -92{,}6^0$ oder $(\alpha)_j = 104{,}7^0$.

†) Dissertation. Over de Betrekking tusschen Levulose en Manniet. Haarlem 1876, S. 24 bis 26.

††) a. a. O. S. 76.

†††) a. a. O. S. 105.

Diese Lösung drehte im 200 MM. Rohr (nach der Entfärbung mit Kohle) das polarisirte Licht um 3°17,65′ nach links, woraus sich eine spec. Drehung von $(\alpha)_D = 52,7°$ berechnet *). Ein Versuch, den Syrup durch Trocknen bei 100° von dem darin enthaltenen Wasser zu befreien, schlug fehl, denn es trat Zersetzung und Braunfärbung ein, und die dann aufgelöste Masse übte eine aufserordentlich viel stärkere Linksdrehung aus als die ursprüngliche, andererseits zeigte ein Versuch mit Fehling'scher Lösung, dafs sie viel weniger reducirte als die nicht erhitzt gewesene.

Versuche, Lävulose durch Behandeln mit Kalk, oder Rohrzucker durch Behandeln mit Baryt nach Dubrunfaut's Vorschriften aus dem Syrup abzuscheiden, haben wir nicht angestellt.

Um ein weiteres Urtheil über den Zusammenhang unseres Lävulins mit Lävulose oder Inulin zu gewinnen, haben wir versucht, die von dem Einen von uns und Dr. v. Grote **) aus den Materialien, welche Lävulose liefern (Inulin und Rohrzucker), erhaltene Lävulinsäure mittelst unseres Lävulins darzustellen und zwar mit Erfolg.

10 Grm. bei 100° getrocknetes Lävulin wurden in 120 Grm. Wasser gelöst, mit 15 Grm. reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt und im Kölbchen mit aufgesetztem langen Rohr acht Tage im Wasserbade gekocht, wobei sich eine dicke schwarze Masse zu Boden setzte. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, das Filtrat mit Bleiglätte erwärmt, mit Kreide neutralisirt und das Filtrat im Wasserbade eingedunstet. Der Syrup wurde mit Alkohol erwärmt, filtrirt, eingedampft und gab Nadeln von lävulinsaurem Calcium. Die durch Ansäuern mit Schwefelsäure

---

*) $(\alpha)_D = \frac{-3°17{,}65' \times 100}{3{,}125 \times 2} = 52{,}7°$.

) Diese Annalen **175, 181.

und Ausschütteln mit Aether gewonnene Lävulinsäure wurde in das Zinksalz übergeführt und die schönen weifsen Blättchen des letzteren mit salpetersaurem Silber in Silbersalz umgewandelt.

0,2812 Grm. des letzteren gaben beim Glühen 0,1122 Silber oder 48,53 pC., während die Formel $C_5H_7AgO_3$ 48,00 pC. Ag verlangt.

Beim Messen der Winkel des Silbersalzes mittelst des Mikrogoniometers *) ergaben sich folgende Werthe :

< a = 99,8 99,6 99,4 99,3 100,1 99,5
im Mittel = 99,6°.

< b = 129,5 129,3 129,1 129,0 129,2 129,2
im Mittel = 129,2°.

< c = 129,7 130,0 129,8 130,0 129,8 129,7
im Mittel = 129,8°.

Die Resultate dieser Messung stimmen mit den von v. Grote und Tollens gefundenen überein.

Interesse bot ferner die Untersuchung der geistigen Gährung des Lävulins, wegen seiner Beziehung zu Inulin, welches mit Hefe nur sehr unvollkommen in alkoholische Gährung übergeht **), und zu Lävulose andererseits, welche so gährungsfähig wie Dextrose ist, zweitens aber, weil die Gährungsfähigkeit des Lävulins, des Hauptbestandtheils der Topinamburknollen, die theoretische Grundlage ihrer Anwendung zur Spiritusgewinnung bildet. (Siehe folgenden Abschnitt.) Zu den betreffenden Versuchen wurde jedes Mal gleichzeitig je eine kleine Menge Lävulin und Traubenzucker oder Rohrzucker in Wasser gelöst, mit bestimmten Mengen Hefe versetzt, in graduirten, oben verschlossenen Röhren über Quecksilber bei Temperaturen, welche im Sommer zwar die der Gährung günstigen gewesen sind, im Winter dagegen wohl darunter geblieben sein

*) Diese Annalen **175**, 190.

**) Siehe Dragendorff a. a. O. S. 93.

mögen, einige Zeit sich selbst überlassen, darauf (unter Berücksichtigung von Temperatur- und Druckverhältnissen) die entwickelte Kohlensäure gemessen und auf Gewicht umgerechnet. Den zur Gährung bestimmten Lösungen wurden stets je 5 CC. einer Aufschlämmung von 5 Grm. Prefshefe in 50 CC. Wasser hinzugefügt. Zu gleicher Zeit wurde eine gleiche Menge in Wasser aufgeschlämmter Prefshefe für sich, in derselben Quecksilberwanne angesetzt und die geringe Menge eventuell entwickelter Kohlensäure (in Versuch I bis III Nichts, in Versuch IV 3 CC.) von der erhaltenen Kohlensäure abgezogen.

Versuch I, vom 2. bis 14. Februar *).

0,7386 Grm. Lävulin gaben 0,1919 CO_2 = 25,98 pC.

0,7386 „ Traubenzucker gaben 0,2933 CO_2 = 39,71 pC.

Versuch II, vom 4. bis 18. Mai.

0,25 Grm. Lävulin gaben 0,0625 CO_2 = 25,24 pC.

0,25 „ „ welche in 25 CC. Wasser gelöst, mit 15 Tropfen Schwefelsäure 1/4 Stunde gekocht, dann mit Kreide neutralisirt und filtrirt wurden, gaben 0,0537 CO_2 = 21,48 pC.

0,25 Grm. Dextrose gaben 0,0775 CO_2 = 31,00 pC.

Versuch III, vom 23. Mai bis 15. Juni.

0,2680 Grm. Lävulin gaben 0,04998 CO_2 = 18,65 pC.

0,2849 „ Traubenzucker gaben 0,10426 CO_2 = 36,72 pC.

0,2900 „ Rohrzucker „ 0,12649 „ = 43,61 „

Versuch IV, vom 29. Juni bis 14. Juli.

0,2542 Grm. Lävulin gaben vom 29. bis 30. Juni 0,04628 CO_2 = 18,20 pC.
„ 30. Juni bis 1. Juli 0,01442 „ = 5,67 „
„ 1. „ 3. „ 0,01391 „ = 5,47 „
„ 3. „ 14. „ 0,00148 „ = 0,58 „
Summa = 29,92 pC.

*) Der zu den unten beschriebenen gröfseren Gährungen benutzte Apparat war leider noch nicht vorhanden. Es ist möglich, dafs die in der kalten Jahreszeit erhaltenen zu geringen Kohlensäuremengen hierauf zurückzuführen sind. Zur Beförderung der Gährung wurde zuweilen etwas Pepsin (siehe Ad. Meyer, Lehrbuch der Gährungschemie, Heidelberg 1874, S. 116) hinzugesetzt, jedoch ohne bemerkbaren Erfolg.

0,2539 Grm. Dextrose gaben vom 29. bis 30. Juni 0,10922 CO_2 = 43,01 pC.
„ 30. Juni bis 1. Juli 0,00746 „ = 2,94 „
„ 1. „ 3. „ 0,00550 „ = 2,17 „
„ 3. „ 14. „ 0,00370 „ = 1,46 „
Summa = 49,58 pC.

0,2555 Grm. Rohrzucker gaben v. 29. b. 30. Juni 0,12588 CO_2 = 49,27 pC.
Das Volumen änderte sich nicht mehr.

Die vorstehenden Zahlen ergeben, dafs Lävulin der Gährung recht gut fähig ist und in kurzer Zeit beträchtliche Mengen Kohlensäure liefert, dafs jedoch die Quantität der entwickelten Kohlensäure hinter jener, welche gleiche Mengen Rohr- oder Traubenzucker liefern, zurückbleibt; so haben sich in Versuch I nur ²/₃, in Versuch II ⁵/₆, in Versuch III gar nur die Hälfte, in Versuch IV fast ²/₃ der von Dextrose in derselben Zeit gelieferten Kohlensäure entwickelt. Ferner zeigte sich bei Traubenzucker eine früher eintretende energische Gährung, wie diefs auch aus den Zahlen des Versuchs IV hervorgeht, indem das Verhältnifs von Lävulinkohlensäure zu Dextrosekohlensäure nach einem Tage wie 0,42 : 1, nach zwei Tagen wie 0,52 : 1, nach vier Tagen wie 0,61 : 1 und nach fünfzehn Tagen wie 0,60 : 1 war.

Es ist deshalb wahrscheinlich, dafs das Lävulin ähnlich wie Rohrzucker vor dem Eintritt der Gährung erst in Zucker verwandelt wird, wie diefs auch Popp direct ausspricht.

Schliefslich haben wir das Lävulin und den durch Behandeln mit Säuren daraus entstehenden Zucker auf sein Verhalten gegen Natriumamalgam geprüft, leider ohne krystallisirte Stoffe zu erhalten, so dafs wir nichts näheres hierüber mittheilen wollen.

Die Topinamburknollen, welche zu den beschriebenen Versuchen dienten, wurden aus dem schon mehrfach gefroren gewesenen Boden ins Laboratorium gebracht und erwiesen sich, mit wenigen Ausnahmen, als frei von Inulin. Dagegen gelang es, in Knollen, welche im October aus dem Garten

genommen waren, Inulin nachzuweisen, und zwar sowohl auf mikroskopischem, als auch auf makroskopischem Wege.

Zur mikroskopischen Prüfung übergossen wir nach Sachs' Methode Stückchen Topinamburknollen in Probirröhrchen oder Bechergläschen mit absolutem Alkohol. Die Gegenwart von Inulin gab sich dann dadurch zu erkennen, dafs in den nach 24, aber besonders nach 48 Stunden angefertigten Dünnschnitten grofse Sphärokrystalle gefunden wurden, welche namentlich bei Anwendung von polarisirtem Lichte durch das in ihnen auftretende farbige Kreuz sehr leicht sichtbar wurden. Aus solchen inulinhaltigen Topinamburknollen geprefster Saft, setzte dann in der That auch nach 24 Stunden eine kleine Menge Inulin ab. Von Anfang December an gelang es niemals, Inulinkrystalle zu bemerken, und aus dem Safte setzte sich aufser unbestimmten bräunlichen Flecken nichts ab.

Aufser dem Lävulin ist in den Topinamburknollen ein nicht krystallisirender Zucker enthalten. Dieser Zucker blieb nach dem Ausfällen des Lävulins mittelst Alkohol in letzterem gelöst. Nach dem Abdestilliren des Alkohols gewannen wir ihn als dicken Syrup, welcher im Gegensatz zu dem Zucker aus Inulin oder Lävulin die Polarisationsebene stark nach rechts drehte, übrigens Fehling'sche Lösung stark reducirte. Denselben durch Behandlung mit Natriumamalgam in krystallinische Stoffe überzuführen, versuchten wir ohne Erfolg.

Jedenfalls ist dieser Zucker ein Gemenge und enthält wahrscheinlich noch Lävulin, welches der Fällung entgangen ist.

Wir enthalten uns vorläufig jeden weiteren Urtheils und führen nur an, dafs Dubrunfaut aus dem Syrup Rohrzucker erhalten hat *), wozu in der That die Eigenschaft des betreffenden Syrups, vor dem Erhitzen mit Säure die Polarisationsebene nach rechts und nach dem Erhitzen mit Säure dieselbe, wie

*) Siehe dagegen Dragendorff a. a. O. S. 86.

auch wir durch einen besonderen Versuch bestätigt haben, nach links zu drehen, stimmt *).

Durch unsere Untersuchung hat sich also in Uebereinstimmung mit den Resultaten früherer Beobachter gezeigt, dafs in den Topinamburknollen wenigstens drei den Kohlehydraten zugehörige Substanzen, nämlich *Inulin, Lävulin* und *Zucker* vorkommen.

Um ein wenigstens ungefähres Urtheil über die in den Knollen enthaltenen Mengen von Inulin, Lävulin und Topinamburzucker zu gewinnen, haben wir einige annähernd quantitative Bestimmungen in folgender Weise ausgeführt.

Eine bestimmte Menge frisch ausgeprefsten Topinambursaftes **) wurde einmal aufgekocht, filtrirt und 48 Stunden sich selbst überlassen. In manchen Fällen fanden wir dann geringe Mengen weifsen Absatzes vor, welcher abfiltrirt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen, nach dem Trocknen über Schwefelsäure als Inulin berechnet wurde. Um Lävulin zu erhalten, wurde das von dem Bodensatze Abgegossene im Wasserbade zu dickem Syrup eingedampft, nach dem Erkalten mit Alkohol und Aether in der beschriebenen Weise behandelt, dann durch wiederholte Behandlung mit Aether allein in einen pulverförmigen Zustand versetzt, über Schwefelsäure gesetzt und sodann gewogen. Das durch Alkohol und Aether nicht Gefällte wurde im Wasserbade bis zum dicken Syrup eingedampft. Dieser wurde nach dem Erkalten gewogen und als Topinamburzucker in Rechnung gebracht.

Die Resultate waren :

a) 100 Grm. weifser Topinambursaft gaben 0,69 Inulin, 12,64 Lävulin ***) und 3,46 Zucker.

---

*) Aehnliche Beobachtungen theilt Dragendorff mit (a. a. O. S. 86, 87). Ein Zucker von $(\alpha)_D = + 22,8^0$ zeigte nach dem Erhitzen mit Säure — $14,4^0$ (aus Dragendorff's Daten berechnet).

**) Leider haben wir das Datum nicht notirt.

***) Vielleicht noch inulinhaltig, denn man hat keine Garantie, dafs

b) 100 Grm. rother Topinambursaft gaben 1,40 Inulin, 7,58 Lävulin und 6,28 Zucker,

und später, nachdem kein Inulin mehr nachzuweisen war:

c) 100 Grm. *) weifser Tobinambursaft gaben 8,60 Lävulin und 2,18 Zucker.

d) 100 Grm. rother Tobinambursaft gaben 8,88 Lävulin und 2,09 Zucker.

Die drei Körper *Inulin, Lävulin* **) und der daraus entstehende *Zucker* erinnern sofort an eine andere Gruppe von drei einander nahe stehenden Substanzen, welche in einander umgewandelt werden können, nämlich an *Stärke*, *Dextrin* und *Traubenzucker*, und in der That sind die Glieder dieser Reihen schon vielfach in Parallele gestellt worden ***).

Die Endproducte sind Zucker, die mittleren Dextrin und Lävulin, die Anfangsglieder Stärke und Inulin, die Aehnlichkeit der Zuckerarten, sowie von Dextrin und Lävulin liegt auf der Hand, und auch Inulin besitzt manches an Stärke erinnerndes.

Jedoch ist zwischen Inulin und Stärke der charakteristische Unterschied †), dafs letztere in festem unlöslichen Zustande sich in Pflanzen abgelagert findet, während das Inulin stets aufgelöst ist und sich erst durch absoluten Alkohol in

---

alles Inulin sich abgeschieden hat. Ferner ist in diesen ohne Bleiessig ausgeführten Bestimmungen keine Rücksicht auf den sogenannten Synanthereenschleim genommen, welcher durch Alkohol ebenfalls ausgefällt wird.

*) In diesen beiden Fällen haben wir der Spiritusbehandlung eine Fällung des Saftes mit Bleiessig vorangehen lassen, es ist klar, dafs die an und für sich nur annähernd sein könnenden Bestimmungen hierdurch weiter beeinflufst worden sind.

**) Wir nehmen hier an, dafs Inulin und das Topinamburlävulin wirklich in genetischem Zusammenhange stehen, wie diefs ja auch Dragendorff bestimmt ausspricht.

***) Siehe z. B. Dragendorff a. a. O. S. 80.

†) Siehe Prantl (a. a. O. S. 33), welcher sich gegen die Parallele des Inulins mit Amylum ausspricht.

Sphärokrystallen abscheiden läfst. — Grofse Analogie herrscht dagegen unserer Meinung nach zwischen Inulin und einem Zwischenglied der Reihe Stärke, Dextrin, Gummi, nämlich dem zuletzt von Nägeli *) studirten *Amylodextrin*, welches sich aus Stärke durch gelinde Einwirkung von Säuren zuerst bildet und dann weiter in Dextrin übergeht. Das Amylodextrin ist wie das Inulin leicht in schönen auf das polarisirte Licht wirkenden Sphärokrystallen zu erhalten. Es löst sich wie jenes, wenn einmal abgeschieden nicht leicht in der Kälte in Wasser, jedoch äufserst leicht beim Erwärmen und scheidet sich ähnlich wie jenes wieder ab, beide **) verhalten sich gegen poröse Scheidewände wie colloïdale Substanzen.

Der Reihe Inulin, Lävulin, Zucker würden also Amylodextrin, Dextrin, Dextrose entsprechen, und dem Anfangsgliede der zweiten Reihe, nämlich der Stärke, würde bis jetzt in der Inulinreihe kein Analogon gegenüber zu stellen sein; folglich :

—	Stärke
Inulin	Amylodextrin
Lävulin	Dextrin
Lävulose	Dextrose

und wie in der Stärkereihe noch verschiedene Dextrine, Maltodextrin (Herzfeld, Dissertation, Halle 1879), Maltose u. s. w. existiren, so wird vielleicht auch die Inulinreihe noch mehr Zwischenglieder besitzen (Dragend. S. 80).

II. *Gährversuche mit Topinambursaft.*

Die Topinamburknolle ist seit lange von verschiedenen Seiten als Material zur *Spiritusgewinnung* empfohlen worden und zwar, wie die betreffenden zahlreichen Citate, welche man

*) Beiträge zur näheren Kenntnifs der Stärkegruppe, Leipzig, Engelmann, siehe auch diese Annalen **178**, 218.

) Siehe Nägeli, diese Annalen **178, 223; Dragendorff a. a. O. S. 62 bis 64.

in der fleifsigen Zusammenstellung Dragendorff's *) nachsehen möge, erweisen, zuweilen mit günstigem **), zuweilen mit ungünstigem Erfolge.

Aus jener Zusammenstellung geht hervor, dafs der Erfolg besonders dann gut gewesen ist, wenn wenig Inulin, dagegen viel Lävulin und Zucker in den Knollen vorhanden gewesen sind, und speciell Dubrunfaut ***) giebt an, dafs der im Herbst geprefste Saft schlechte Spirituserträge gebe, da er vorzugsweise das gährungsunfähige Inulin enthalte, während der im Frühjahr gewonnene Saft, nachdem das Inulin in andere Stoffe übergegangen, durch Gährung viel Spiritus liefere.

Wir haben, um Beiträge zu der Frage der Anwendbarkeit der Topinamburknollen zur Brennerei zu gewinnen, einige Gährungsversuche ausgeführt. Ein Versuch zeigte, dafs ein Verarbeiten der nur zerriebenen Topinamburknollen für Operationen im Kleinen nicht passend ist, indem beim Abdestilliren die festen Theile der Knollen sich am Boden des Destillirkolbens festsetzen †). Wir haben deshalb mit Saft, welcher aus zerriebenen Topinamburknollen durch Pressen gewonnen war, gearbeitet und zwar mit Saft solcher Topinamburknollen, welche am 8. November, am 1. December, am 16. December und am 16. Januar der Erde entnommen waren.

Wie oben gezeigt, war in den von uns untersuchten Knollen nur sehr wenig oder gar kein Inulin, dagegen mehr Lävulin und Zucker vorhanden. Da nachgewiesen ist, dafs das Lävulin und besonders der Zucker der Topinamburknollen gährungsfähig sind, das Inulin dagegen nur wenig oder gar nicht

*) a. a. O. S. 12, 15, 94.

**) Besonders Payen, Ann. chim. phys. [2] 26, 106.

***) Compt. rend. 64, 765.

†) Beim Arbeiten im Grofsen mit Dampf wird dieser Uebelstand wegfallen.

an der Gährung Theil nimmt, konnten wir deshalb erwarten, durch Gährung des Saftes mit Hefe eine dem Lävulin und dem Zucker entsprechende Menge Alkohol zu bekommen und zuweilen eine noch etwas bessere Ausbeute zu erhalten, wenn wir auch das Inulin in gährungsfähigen Stoff umwandelten, was bekanntlich langsam geschieht durch Erwärmen mit Wasser, rascher durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure. Das Erwärmen mit Schwefelsäure bietet zugleich den Vortheil, dafs dadurch auch das Lävulin, wenigstens zum Theil, in Zucker umgewandelt wird, welcher rascher als das Lävulin gährt *). Wir haben demzufolge einen Theil des Saftes direct mit Hefe versetzt, einen anderen dagegen vorher unter Zusatz von circa 1 pC. concentrirter Schwefelsäure eine halbe Stunde im Wasserbade erwärmt, darauf eine die Schwefelsäure sättigende Menge kohlensaures Calcium (Kreide) und endlich die Hefe hinzugegeben **).

Die Gährung liefsen wir in Kolben von 2 Liter Capacität vor sich gehen, deren Hals durch einen Kautschukstöpsel und ein in Wasser tauchendes Rohr verschlossen war. Zwei solche Kolben befanden sich neben einander in einer sogenannten Brütmaschine, einem Apparate, welcher das Einhalten bestimmter Temperatur gestattet. Derselbe besteht aus einem oben offenen mit Deckel versehenen ovalen Zinkblechkasten mit dreifacher Wand nach aufsen und doppelter nach unten. Der Zwischenraum zwischen der inneren und der mittleren resp. unteren Blechschicht ist mit Wasser, derjenige zwischen der mittleren und der äufseren Schicht ist mit Asche, also einem sehr schlechten Wärmeleiter

---

*) Dubrunfaut (Compt. rend. 64, 765) empfiehlt schon die Behandlung mit Schwefelsäure.

**) Dieser Zusatz von Kreide ist nöthig, wie unter anderem die geringe Ausbeute des Versuches II b (siehe unten), bei welchem keine Kreide zugesetzt war, ergeben hat.

gefüllt. Der mittlere Hohlraum bietet Platz für zwei Blechkörbe, welche zur Aufnahme der Gährkolben bestimmt sind.

Der obere Deckel des Hohlraumes besteht aus 2 Theilen, ist ebenfalls doppelt und mit Watte gefüllt, jede Abtheilung des Deckels ist mit einem Loche versehen, wodurch der Hals der Kolben ins Freie ragt. Durch eine untergestellte Gas- oder Oelflamme wurde die Temperatur im Innern des Apparats auf 20 bis 30° C. gehalten.

Es würde zu weit führen, hier die Einzelheiten der Versuche anzugeben, wir verweisen in dieser Hinsicht auf das Journal für Landwirthschaft *) und begnügen uns mit einigen Bemerkungen sowie einer Uebersicht der Resultate.

Die Gährungsdauer betrug 7 bis 8 Tage. — Als keine Kohlensäure sich mehr entwickelte, destillirten wir ab und bestimmten das Volum des abdestillirten Alkohols und sein specifisches Gewicht mit Hülfe der Mohr-Westphal'schen Wage, wodurch die Daten zur Berechnung der Ausbeute gegeben waren.

In folgender Tabelle finden sich die erhaltenen Mengen absoluten Alkohols, sowie die nach üblicher Rechnung durch Multiplication des Volums des erhaltenen Spiritus in Litern mit seiner Stärke in Volumprocenten erhaltenen sog. Literprocente:

1 Liter Saft rother Topinamburknollen	Erhaltenes Destillat Grm.	Specifisches Gewicht des Destillats	Entsprechender absoluter Alkohol**)	100 Liter Saft gaben Literprocente
Versuche I a) ohne Schwefelsäure	288	0,9734	52,993	667,5
Versuche I b) mit „	236	0,9610	65,608	826,4
„ II a) ohne „	530	0,9815	63,610	801,1
„ II b) mit „ (ohne Kalksättigung)	334	0,984	33,133	417,2
„ III a) ohne Schwefelsäure	325	0,9717	67,552	850,9
„ III b) mit „	412	0,9748	71,770	904,0
„ IV a) ohne „	670	0,9845	64,052	806,8
„ IV b) mit „	375	0,9735	68,737	865,8

*) a. a. O. S. 204, 205.

**) Stammer, Branntweinbrennerei in Otto-Birnbaum's landwirthschaftlichen Gewerben, Tabelle S. 20 und 21.

Aus den Versuchen ergiebt sich, dafs Topinamburknollen bedeutende Mengen Spiritus liefern können, und dafs die Spiritusausbeute durch vorheriges Erhitzen des Saftes mit Schwefelsäure günstig beeinflufst wird *).

Die verschiedenen abdestillirten Spiritusportionen haben wir durch einige Rectificationen verstärkt und so einen recht brauchbaren Spiritus gewonnen, der zwar im Anfang einen schwachen, eigenthümlichen, an Löffelkrautspiritus erinnernden Geruch zeigte, diesen Geruch nach einiger Zeit jedoch ganz verloren hatte.

Es wäre von Wichtigkeit, durch Versuche weiter zu constatiren, ob auch im Grofsen die bezeichnete Menge Spiritus gewonnen werden kann, ob das Pressen des Saftes und das Erhitzen desselben mit Schwefelsäure sich ohne zu grofse Kosten ausführen lassen, ob man im Grofsen besser die nur geriebenen Knollen gähren und mit Dampf abdestilliren läfst, ferner ob die Gährungszeit, welche bei uns wenigstens 8 Tage gedauert hat, sich in für die Praxis passender Weise abkürzen läfst.

Da die Spiritusausbeute an diejenige aus Kartoffeln heranreicht **) und da in manchen Ländern unter Anderem Rübensaft zum Zweck der Spiritusgewinnung geprefst und dann der Gährung unterworfen wird, so sollte man denken, dafs die im Winter verarbeiteten Topinamburknollen unter diesen Verhältnissen ein recht geeignetes Material auch zur Spiritusfabrikation seien.

---

*) Ob dieser günstige Einflufs der Schwefelsäure bei den Versuchen II bis IV auf der Invertirung nicht nachweisbarer kleiner Mengen Inulin oder auf der Umwandlung noch anderer Stoffe in gährungsfähige beruht, wollen wir nicht entscheiden.

**) Siehe die betreffenden Handbücher oder Abhandlungen, unter anderem Märcker, landwirthschaftliche Jahrbücher von Nathusius und Thiel, Suppl. 1, 269; siehe auch unsere Abhandlung Journ. f. Landw. S. 207, Anmerkung.

Die Ausführung dieser Gährversuche legte es nahe, den Rückstand nach dem Abdestilliren zu untersuchen, um zu sehen, ob sich besondere Stoffe darin finden.

Nach Pasteur bildet sich bei jeder Alkoholgährung neben Alkohol und Kohlensäure Bernsteinsäure und Glycerin; ferner sind in gegohrenen Massen Mannit und verschiedene Säuren gefunden, von welchen Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure (letztere beiden wohl kaum bei normaler Gährung) angeführt werden mögen. Zur Prüfung auf diese Bestandtheile dampften wir die vergohrene Masse im Wasserbade ab, wobei ein bräunlicher Syrup hinterblieb, welcher nach mehreren Wochen mit nadelförmigen Krystallen ganz durchsetzt war. Da directes Abpressen wenig vortheilhaft schien, indem zu vermuthen war, dafs von der Substanz, aus welcher die Krystalle bestanden, noch mehr im Syrup gelöst enthalten war, erwärmten wir die ganze Masse mit 90 procentigem Alkohol, welcher eine reichliche Menge einer braunen, weichen Substanz fällte, dagegen die Krystalle löste, welche nach dem Abdestilliren des Alkohols sich nach kurzer Zeit aus dem braunen zurückbleibenden Syrup wieder abschieden. Sie wurden abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol mit etwas Thierkohle völlig rein und weifs erhalten. Es waren kleine nadelförmige Krystalle, welche den Schmelzpunkt 166° C. besafsen. Dieser Schmelzpunkt, sowie der Habitus liefsen uns vermuthen, Mannit ($C_6H_{14}O_6$) vor uns zu haben, und diese Vermuthung wurde durch die Elementaranalyse bestätigt.

0,5131 Grm. gaben 0,7416 CO_2 und 0,3659 H_2O = 39,43 pC. C und 7,91 pC. H.

	Berechnet	Gefunden
C	39,57	39,43
H	7,69	7,91
O	52,74	52,66.

Weitere Bestätigung gab eine Bestimmung der Löslichkeit der fraglichen Krystalle. Hierzu wurden die Krystalle in so wenig Wasser gelöst, dafs beim Erkalten bei 12° C. etwas wieder auskrystallisirte, sodann das Kölbchen, in welchem sich die Lösung befand, in ein Gefäfs mit Wasser gestellt und 2 Tage im geschlossenen Schranke sich selbst überlassen, darauf die Temperatur (12°) gemessen, etwas abgegossen, gewogen und eingedampft.

3,7414 Grm. gaben 0,5371 Grm. Rückstand. Es hatte sich dem zu Folge 1 Theil der Krystalle in 5,9659 Theilen Wasser gelöst. Dieses stimmt mit den über Mannit vorhandenen Angaben fast überein, denn von Mannit soll sich bei einer Temperatur von 16 bis 20° 1 Theil in 5 bis 6,6 Theilen Wasser lösen und nach Kruseman *) hält die bei 14° C. gesättigte Lösung 13 pC. Mannit, während die von uns gefundene Löslichkeit 14,36 pC. beträgt. Die um ein Geringes gröfsere Löslichkeit, welche wir gefunden haben, mag auf der Gegenwart einer Spur von Verunreinigung beruhen.

Die ziemlich concentrirte Lösung drehte die Polarisationsebene des Lichtes nicht merklich, was ebenfalls mit dem Verhalten des Mannit stimmt, welcher eine nur in langen Schichten sehr concentrirter Lösung bemerkbare Drehung besitzt **).

Ob der Mannit, den wir bekommen haben, ursprünglich in den Topinamburknollen vorhanden gewesen ist, oder ob er sich erst bei der Gährung gebildet hat, wollen wir nicht entscheiden. Letzteres ist nicht unmöglich, weil er bei manchen Gährungen, z. B. der Milchsäurebildung entsteht ***).

---

*) Dissertation, Over de Betrekking u. s. w. S. 39.

**) Bouchardat, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 133; Vignon, Bull. soc. chim. [2] 20, 532.

***) Siehe auch Braconnot a. a. O. S. 360.

Die Mutterlauge, aus welcher sich der Mannit ausgeschieden hatte, wurde in 4 Theilen absoluten Alkohols gelöst und mit 6 Theilen Aether versetzt, wodurch ein dicker Syrup sich abschied. Die ätherisch-alkoholische Lösung wurde darauf verdampft und der Rückstand auf *Glycerin* geprüft, und in der That entwickelte er mit saurem, schwefelsaurem Kalium erhitzt einen durchdringenden *Acroleïngeruch*. Weniger glücklich waren wir im Anfang mit dem Nachweis der *Bernsteinsäure,* welche wir nach dem von Pasteur vorgeschriebenen Verfahren *) nachweisen wollten, indem es uns nicht gelang, das von Pasteur beschriebene krystallinische Pulver von bernsteinsaurem Calcium zu erhalten, oder durch Zersetzen des Rückstandes, in welchem das bernsteinsaure Calcium, wenn vorhanden, sich finden mufste, mit Schwefelsäure und Alkohol Flüssigkeiten zu bekommen, welche nach dem Neutralisiren einen Niederschlag mit Eisenchlorid gegeben hätten. Dagegen gelang es, in einer fast $2^1/_2$ Monate sich selbst überlassenen Masse mit Sicherheit den Niederschlag von *bernsteinsaurem* Eisen zu erhalten.

Neben den nachgewiesenen Substanzen sind stets noch Säuren verschiedener Art vorhanden, welche sich durch Ausschütteln mit Aether aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit gewinnen lassen. Beim Abdestilliren des Aethers hinterblieben einige Tropfen, welche sauer reagirten und Krystalle abschieden, welche weich, fettartig waren und sich beim Pressen mit Papier in dasselbe zogen; sie gaben weder mit Eisenchlorid, noch mit salpetersaurem Silber irgend hervorstechende Reactionen.

Fassen wir zum Schlufs die Resultate der Arbeit zusammen, so ergeben sich folgende Sätze :

---

*) Ann. chim. phys. [3] 58, 339; siehe auch Schützenberger, die Gährungserscheinungen, Leipzig, Brockhaus 1876, S. 25.

1. In den von uns untersuchten Topinamburknollen war wenig oder gar kein Inulin, dagegen waren gröfsere Mengen Lävulin und eines rechtsdrehenden Zuckers vorhanden.

2. Lävulin besitzt die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$, welche dem Gummi, der Stärke, dem Dextrin zugeschrieben wird. Es ist optisch inactiv, gleicht im Uebrigen sehr dem Gummi und Dextrin; es geht mit Hefe in geistige Gährung über.

3. Lävulin giebt beim Kochen mit Schwefelsäure Lävulinsäure.

4. Der aus Lävulin entstehende Zucker reducirt stark Fehling'sche Lösung und besitzt ein specifisches Drehungsvermögen nach links, $(\alpha) 4_D$ *) bei 20° C. = 52° auf Lävulin und = 47° auf Zucker bezogen.

5. Bei der Gährung mit Hefe liefert der Topinambursaft reichliche Mengen eines nach einiger Zeit ganz rein schmeckenden Spiritus, und sind weitere Versuche im Grofsen in dieser Hinsicht sehr zu empfehlen. Vorheriges Erhitzen mit Schwefelsäure erhöht um etwas den Ertrag.

6. In dem abgegohrenen Safte sind Mannit und Glycerin, einmal auch Bernsteinsäure nachgewiesen worden.

---

*) Siehe Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1442.

Ueber isomere Nitrosalicylsäuren;

von *Hugo Schiff* und *F. Masino*.

(Eingelaufen den 29. Mai 1879.)

Es sind gerade 70 Jahre, seitdem Chevreul die Nitrosalicylsäure als eigenthümliche flüchtige Säure aus Indigo beschrieben hat und gerade 35 Jahre sind es, dafs Piria die Existenz zweier isomeren Nitrosalicylsäuren mit Bestimmtheit nachgewiesen. Die Säure war zunächst nur als wasserfrei krystallisirend bekannt und als wasserhaltige Säure $C_7H_5NO_5 + H_2O$ wurde sie zuerst 1842 von Marchand analysirt. Fast gleichzeitig unterscheidet Piria unter den Producten der Einwirkung kalter verdünnter Salpetersäure auf Salicin die *Anilotinsäure*, welche mit Krystallwasser ($1^1/_2$ H_2O) aber auch ohne dieses krystallisiren könne, von einer zweiten nur in geringerer Menge entstehenden und stets wasserfrei und in ganz anderer Form anschiefsenden Säure, welche er für identisch mit Indigsäure und mit Nitrosalicylsäure anspricht (Annali delle università toscane 1845). Diese Angaben sind zunächst von Major (1854) bestritten worden. Major scheint indessen die richtigen Bedingungen für die Bildung von Helicin und von Nitrosalicylsäure nicht getroffen zu haben. Nach seinen eigenen Angaben zu urtheilen, hat er ohne Zweifel Piria's Anilotinsäure in Händen gehabt und seine Ansicht, letztere sei mit Nitrosalicylsäure identisch, scheint nicht durchaus gerechtfertigt. Piria hielt es in der That für angemessen, auf seine früheren Angaben bestätigend zurückzukommen (1855) und nochmals die Bedingungen zu erörtern, unter welchen sich Helicin, Anilotinsäure und Nitrosalicylsäure bilden, und in welcher Weise diese beiden letzteren Säuren sich unterscheiden (diese Annalen **97**, 254).

Daraufhin hat A. Strecker (diese Annalen **105**, 299) aufs Neue die Eigenschaften von aus Salicin und aus Salicylsäure dargestellter und in gleicher Weise gereinigter Nitrosalicylsäure verglichen. Er findet, dafs beide sowohl wasserfrei, als auch mit $1^1/_2 H_2O$ krystallisiren können und es ergiebt sich ihm gleiche Löslichkeit analoger Portionen beider Säuren, sowie ihrer Silbersalze und gleiche Zusammensetzung der entsprechenden Barytsalze und er schliefst hieraus, anscheinend mit völliger Berechtigung, auf die Identität der aus beiden Quellen stammenden Nitrosäuren.

Die Nitrosalicylsäuren aus Salicin, aus Salicylsäure und aus Indigo sind endlich 1859 noch von G. Werther (Journal für praktische Chemie **76**, 449) vergleichend untersucht worden. Es gelang auch ihm, aus diesen drei Materialien bei gleicher Art der Reinigung gleichartig sich verhaltende Portionen abzuscheiden und zwar aus allen dreien dieselbe wasserfreie und dieselbe wasserhaltige ($1^1/_2 H_2O$) Säure. Für die leichter zu reinigende Säure aus Salicin und aus Salicylsäure findet er die Schmelzpunkte 225 und 226°, für die Säure aus Indigo dagegen 200°. Aus diesen Säuren erhielt er ähnlich sich verhaltende Barytsalze, giebt aber an, dafs sie mit verschiedenem Wassergehalt erhalten werden können. Auch Werther spricht sich für die Identität der aus den drei Quellen stammenden und in gleicher Weise gereinigten Säuren aus und angesichts der übereinstimmenden Schlüsse von Major, A. Strecker und Werther war es wohl allgemein angenommen, dafs man die von Piria beschriebene Anilotinsäure als von den anderen Nitrosalicylsäuren nicht verschieden zu betrachten habe, zumal da eine Isomerie dieser Säuren, auf Grund der damaligen theoretischen Anschauungen, nicht abzusehen war.

Erst zehn Jahre später wurde die Aufmerksamkeit wieder auf diesen Gegenstand gelenkt. Gelegentlich einer Unter-

suchung über Salicinderivate giebt der Eine von uns (diese Annalen **154**, 14) genauere Angaben über die bei der Darstellung von Helicin und Helicoïdin zu beobachtenden Vorsichtsmafsregeln und bestätigt (a. a. O. S. 21) die Beobachtung von Piria, dafs aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Helicins sich nach einiger Zeit bei gleicher Concentration der Flüssigkeit und bei derselben Temperatur zwei ihren physikalischen Eigenschaften nach völlig verschiedene Nitrosalicylsäuren absetzen.

Läfst man die besagten Mutterlaugen bei mittlerer Temperatur stehen, so setzen sich zuerst prachtvolle grofse kugelige Aggregate von 10 bis 12 MM. langen farblosen, atlasglänzenden Nadeln ab, welchen sich bald darauf kurze harte gelbliche Prismen beimengen. Die Scheidung ist so nett und präcis, dafs wer sie einmal gesehen hat, nicht mehr an der Bildung zweier Nitrosalicylsäuren aus Salicin zweifeln kann. In dieser Weise mufs die Erscheinung auch von Piria beobachtet worden sein und auf Grund derselben hat der Eine von uns sich bereits 1869 dahin ausgesprochen: Wenn nach den Untersuchungen von Major, Strecker und Werther die Anilotinsäure wirklich mit der Nitrosalicylsäure identisch sein sollte, dann mufs das, was Piria als Nitrosalicylsäure bezeichnet, von der eben so benannten Säure dieser Autoren verschieden sein. — Auch bei nur 2 bis 3 Grm. ist die Trennung so nett, dafs man die beiden Säuren leicht mechanisch trennen kann und, ohne Zweifel hat sie auch Piria in dieser Weise getrennt. Die so erhaltenen und nur zwischen Papier getrockneten Säuren ergaben sich uns ohne Weiteres fast rein. Die atlasglänzenden Nadeln sind wasserfrei und schmelzen ungereinigt bei 225 bis 226°; die gelblichen harten Prismen enthalten Krystallwasser und schmelzen bei 125°. Sie sind die Anilotinsäure von Piria, und der Eine von uns hat bereits vor 10 Jahren bemerkt, wie eine Isomerie der Nitro-

salicylsäuren mit den damals neuen Ansichten über Isomerie aromatischer Verbindungen in Uebereinstimmung gebracht werden könne und von denselben nothwendig gefordert werden müsse.

Hierin hat nun auch in der That die Beobachtung von Piria ihre Bestätigung und ihre Erklärung gefunden. Dieser wichtige Beitrag zur Kenntnifs der Nitrosalicylsäuren ist 1874 von Hübner und Hall (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **7**, 1320) geliefert worden. Sie stellten fest, dafs bei Nitrirung von Salicylsäure mindestens zwei isomere Nitrosäuren gebildet werden, eine wasserfreie bei 228° schmelzende und eine wasserhaltige, welche bei 125° schmilzt, aber auch wasserfrei und dann bei 144° schmelzend erhalten werden kann. Diese letztere Säure ist aber, wie sich aus der Vergleichung der Eigenschaften ergiebt, nichts anderes als die von Piria bereits vor 35 Jahren beschriebene und seitdem so oft geleugnete Anilotinsäure. Aber gleichsam als ob der nach langer Zeit endlich aufgeschlungene Faden sich gleich wieder auf's Neue verwirren sollte, betrachtet Hübner, der die Piria'sche Säure von Neuem entdeckt hat, dieselbe in einer eben erschienenen ausführlicheren Abhandlung (diese Annalen **195**, 10) als identisch mit der bei 228° schmelzenden wasserfreien Säure.

Es ist nun aber klar, wie gerade der Umstand, dafs die Nitrosäure sowohl aus Salicin als auch aus Salicylsäure wasserfrei und wasserhaltig dargestellt werden konnte, die früheren Forscher um so mehr zu Gunsten der Annahme stimmen mufste, die Säure aus Salicin sei eben deshalb identisch mit derjenigen aus Salicylsäure und diefs a fortiori, da ja aus der wasserhaltig krystallisirenden Säure schon beim blofsen Kochen mit Wasser eine wasserfrei krystallisirende mit Leichtigkeit erhalten werden kann. Man gelangte zu dem Trugschlufs : Die beiden Säuren müssen identisch sein gerade deshalb, weil

die aus jeder der beiden Quellen stammenden Säuren unter sich in gleicher Weise verschieden sind.

Es ist natürlich, dafs bei allen Untersuchungen über Nitrosalicylsäure die zuerst dargestellte Säure aus Indigo das Vergleichsobject abgab. Alle Forscher haben diese Säure als ein einheitliches Product betrachtet und sowohl Piria als Werther haben die Indigsäure als Vergleichsobject dargestellt, wenngleich sie auf Grund des Vergleiches bezüglich der Säure aus Salicin zu völlig entgegengesetzten Schlüssen gelangen. Gerade aber das von Piria dargestellte Präparat der Indigsäure sollte auch hier zur Aufklärung beitragen, sofern es uns zur Entdeckung führte, dafs auch die Indigsäure ein Gemenge von mehreren isomeren Nitrosalicylsäuren ist.

Im Laufe des vorigen Jahres sollte ein Theil dieses älteren Präparates behufs anderweitiger Arbeiten in Amidosalicylsäure übergeführt werden. Zu mehrerer Sicherheit nahm man zuerst eine Schmelzpunktsbestimmmung vor und da ergab sich, dafs ein Theil bei 125 bis 130° und der Rest erst gegen 220° schmolz. Wir schlossen sogleich, dafs hier ein Gemenge der beiden von Hübner und Hall beschriebenen Nitrosäuren vorliegen müsse und da wir ohnediefs von der Existenz zweier Nitrosäuren aus Salicin bereits seit zehn Jahren überzeugt waren, so haben wir etwa 400 Grm. Indigo zur Untersuchung auf isomere Nitrosalicylsäuren in bekannter Weise verarbeitet. Es wurde hierbei die Vorsichtsmafsregel beobachtet, sowohl die Säuren als auch die Ammoniak- und Barytsalze immer bis auf die letzten Rückstände aufzuarbeiten. Dieser Umstand, sowie die Thatsache, dafs die Indigsäure überhaupt viel schwerer zu reinigen ist, machte die Arbeit zu einer langwierigeren und die Trennung der einzelnen Producte zu einer schwierigeren Aufgabe.

Es erweist sich zunächst bei Verarbeitung der Indigsäure nicht als vortheilhaft, die Rohsäure sogleich in Barytsalze zu

verwandeln. Man stellt zweckmäfsig zuerst die Ammoniaksalze dar, entfernt in dieser Weise einen Theil der harzigen Beimengungen und führt dann die vorläufig gereinigten Ammoniaksalze in basische Barytsalze über, indem man die mäfsig verdünnten heifsen wässerigen Lösungen mit überschüssigem Barytwasser versetzt. Es scheidet sich dann ein grüngelbes Barytsalz ab, welches man gehörig mit Wasser auswäscht und dann mit Salzsäure zersetzt. Es liefert eine im gereinigten Zustand wasserfrei krystallisirende und bei 228° schmelzende Säure.

Die Waschwasser des ersten Barytsalzes setzen bei langsamem Eindampfen zunächst etwas Harz ab und bei weiterem Concentriren dunkler gelb gefärbte Barytsalze. Dieselben wurden mit Salzsäure zersetzt und die Flüssigkeit mit der vom Umkrystallisiren der ersten Säure herrührenden Mutterlauge vereinigt. Die abgeschiedene Säure zeigt keinen constanten Schmelzpunkt. Durch eine systematische fractionirte Krystallisation, indem man stets nach Eindampfen von etwa $1/8$ des Volums erkalten liefs, konnte noch etwas Säure vom Schmelzpunkt 228° abgeschieden werden. Die Hauptmenge aber schmolz bei 125° und zeigte sich wasserhaltig.

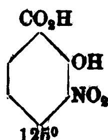
Die erste Mutterlauge vom grüngelben Barytsalz liefert beim Eindampfen ein orangefarbenes basisches Salz, welches zuerst ebenfalls Säure vom Schmelzpunkt 125° giebt. Die Laugen von dieser Säure mufsten behufs Trennung der darin enthaltenen Säuren einer langwierigen fractionirten Krystallisation unterworfen werden; aber es gelang dann, sämmtliche Säure in die beiden Modificationen vom Schmelzpunkt 228 und 125° zu zerlegen.

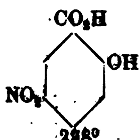
Die Gesammtmenge der Säuren wurde soweit aufgearbeitet, dafs zuletzt nur noch etwa 3 Grm. übrig blieben, auf deren weitere Zerlegung wir verzichteten. Dieselben wurden aber in Amidosalicylsäure übergeführt. — Als Beweis für die Grenze der Aufarbeitung der Barytsalze mag angeführt

werden, dafs wir schliefslich eine geringe Menge (etwa 1/4 Grm.) eines Salzes übrig behielten, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren in langen seideglänzenden gelblichen Nadeln anschofs, welche bei 90 bis 91° schmolzen und welche sich als das mit einer geringen Menge Calciumsalz verunreinigte Strontiumsalz der Säure vom Schmelzpunkt 228° auswiesen. Es verdankte seine Entstehung offenbar dem sehr geringen Strontiangehalt des angewandten Aetzbaryts. — Von Mutterlaugen blieb uns nichts übrig, als etwa 150 CC. einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche neben viel Harz nur noch eine sehr geringe Menge sehr unreiner Nitrosalicylsäure enthielt.

Im Laufe der Verarbeitung hatten wir mehrmals Säureparthien in Händen, deren Haupttheil gegen 200°, wie es Werther für die Indigsäure angiebt, schmolzen, oder auch zwischen 215 und 220°, wie es Hübner und Hall einmal beobachteten, aber diese Parthien konnten bei weiterer Reinigung und Fractionirung, wenn auch schwierig, so doch immer in die besagten beiden Säuren zerlegt werden. Eine dritte Säure, wie wir sie mehrmals abgeschieden zu haben glaubten, fand sich in der That nicht vor. Bei Anwendung von gehörig verdünnter Salpetersäure bilden sich auch nur sehr geringe Mengen von Pikrinsäure und von Dinitrosalicylsäure. Von letzterer scheint ein wenig in den letzten Mutterlaugen enthalten gewesen zu sein.

Bei vollständiger Aufarbeitung erweist sich also die bisher als einheitliches Product betrachtete Indigsäure als ein Gemenge der beiden Nitrosalicylsäuren :





wie sie auch Hübner und Hall bei Nitrirung von Salicylsäure erhielten und wie sie bereits vor 35 Jahren von Piria aus Salicin erhalten worden waren. Wir haben bereits oben angegeben, dafs die Schmelzpunkte der beiden Säuren aus Salicin diesen beiden Temperaturen entsprechen. Es bestätigt sich also auch in diesen Fällen die gleichzeitige Bildung der Derivate 1,2 und 1,4 unter Ausschlufs des Derivates 1,3, wie diefs so vielfach beobachtet worden ist.

Für den Wassergehalt zweier Präparate der bei 125° und wasserfrei bei 144° schmelzenden Säuren erhielten wir bei Anwendung von

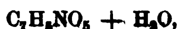
	1,6125 Grm.	und 1,2000 Grm.
in 100 Theilen	8,96 „	8,85 „

und die Verbrennung der entwässerten Säure ergab :

	Berechnet für $C_7H_5NO_5$	Gefunden
Kohlenstoff	45,92	45,82
Wasserstoff	2,73	3,04

Die Analyse war ohne Kupfervorlage ausgeführt worden (diese Annalen **195**, 299).

Obige Werthe führen für die gewässerte Säure zur Formel :



$$C_7H_5NO_5 + H_2O,$$

welche 8,95 pC. Krystallwasser verlangt. Dieselbe Formel ist von Marchand und von Hübner, nach ihren Analysen der gewässerten Säure, aufgestellt worden, während die Analysen von Piria zu einem Wassergehalt von $1^1/_2$ H_2O führen; dieser letztere Wassergehalt wird auch von Strecker und von Werther angenommen.

Zu unseren Wasserbestimmungen dienten Säuren, welche bei 15° mehrere Tage der Luft ausgesetzt worden waren, und die Entwässerung geschah bei mittlerer Temperatur im Vacuo über Schwefelsäure. Bestimmungen im Luftbade bei 100 bis 110° ergaben uns zu hohe Werthe, weil sich unter diesen Bedingungen etwas Säure verflüchtigt, wie diefs bereits Marchand beobachtet hatte. Werther fand den Wasser-

gehalt zu 10 bis 13,3 pC. und Strecker in sechs Bestimmungen zu 12,2 bis 13,2 pC. Diese Bestimmungen sind allerdings bei 100 bis 110° ausgeführt; da sich aber für $1^1/_2$ H_2O gerade 12,8 pC. H_2O berechnet und auch Piria's Analysen mit diesem Wassergehalt übereinstimmen, so bleibt die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs die Säure etwa unter verschiedenen Temperaturbedingungen bald mit H_2O, bald mit $1^1/_2$ H_2O krystallisire.

Strecker hat für die aus Salicin und aus Salicylsäure dargestellte Nitrosalicylsäure die Löslichkeit in kochendem Wasser und in Wasser von 16 bis 17° bestimmt. Er giebt dabei an, dafs aus den beiden kochenden Lösungen die Säure wasserfrei auskrystallisirt sei und er führt diefs zum weiteren Beweis der Identität der aus beiden Quellen stammenden Säuren an. In der That hatte er aber aus entsprechenden Portionen nur die gleiche Säure abgeschieden, nämlich diejenige vom Schmelzpunkt 228° und es geht diefs aus den von uns für gewöhnliche Temperatur ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen deutlich hervor. Strecker fand für 17°:

0,066 Säure in 100 Th. Lösung oder 1 : 1500.

Wir fanden für 15,5° und für die Säure 1, 2, 5 :

0,0677 Säure in 100 Th. Lösung oder 1 : 1475.

Strecker's Werthe waren durch Abdampfen erzielt, während wir die Löslichkeit beider Säuren mittelst Zehntelnormalnatron volumetrisch bestimmten. Lackmustinctur kann dabei nicht wohl angewandt werden, weil die schliefslich eintretende tiefgelbe Färbung den Farbenübergang nicht erkennen läfst. Wir haben aber in der Bildung der tiefgelb gefärbten basischen Salze selbst einen sehr scharfen Indicator gefunden. Die Säurelösung bleibt hell strohgelb bis zur vollständigen Ueberführung in Mononatriumsalz. Ein weiterer Tropfen Natron bewirkt tiefgelbe Färbung wegen anfangender Bildung von Dinatriumsalz, und die Lösung reagirt dann auf Lackmus-

papier sehr schwach alkalisch. Namentlich für die Säure 1, 2, 3 sind die basischen Salze tief orangegelb und diese Säure oder ihre neutralen Alkalisalze könnten wohl in besonderen Fällen als Indicator Verwendung finden *).

Die Titrirung ergab für verschiedene Präparate und für die Temperatur 15,5° folgende Werthe :

100 Grm. Lösung der Säure vom Schmelzpunkt 228° verbrauchen 3,7 CC. $^1/_{10}$ Natron = 0,0677 Grm. Säure. Es löst sich also 1 Th. Säure in 1475 Th. Wasser.

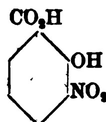
100 Grm. Lösung der Säure vom Schmelzpunkt 125 resp. 144° verbrauchen 7,1 CC. $^1/_{10}$ Natron, entsprechend 0,130 Grm. wasserfreier oder 0,1427 Grm. gewässerter Säure. Es löst sich also 1 Th. wasserfreie Säure in 770 Th. Wasser oder 1 Th. gewässerter Säure in 700 Th. Wasser.

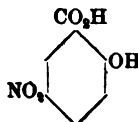
Die Säure 1, 2, 3 ist also nahezu doppelt so löslich wie die Säure 1, 2, 5. — Verdünntere Lösungen der Säure 1, 2, 3 lösen eine gewisse Menge der Säure 1, 2, 5. Werden solche Lösungen, wie oben angegeben, fractionirt eingedampft, so scheidet sich, sobald die Lösung für 1, 2, 3 concentrirt geworden ist, beim Erkalten die Säure 1, 2, 5 als erste Krystallisation zum gröfsten Theil aus, und die späteren Krystallisationen enthalten nur noch sehr geringe Mengen von der

*) Mit Bezug auf die Bildung dieser basischen Salze hat Piria bereits damals (1845) die Säure als eine zweibasische betrachtet und er giebt für die Salze diesem Verhalten entsprechende Formeln beider Salzreihen. Als etwa 10 Jahre später mit der Frage nach der Constitution der Salicylsäure, welcher sich sehr bald diejenige nach der Constitution der Milchsäure beigesellte, sich die Begriffe von Basicität und Valenz der Säuren abzuklären anfingen, da konnte Piria mit der Angabe hervortreten, dafs er die Salicylsäure überhaupt nicht als einbasische, sondern von jeher als zweibasische Säure betrachtet habe und dafs hierin die Erklärung des scheinbar abnormen Verhaltens der Salicylsäure zu suchen sei. Erst damals (1855) liefs er basische Salze und Doppelsalze der Nitrosalicylsäure durch P. Tassinari genauer untersuchen und beschreibt auch analoge Derivate der Salicylsäure.

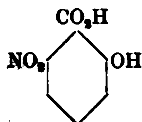
weniger löslichen Säure. Dieses Verhalten und die weit gröfsere Löslichkeit der gewässerten Säure erklärt auch ein anderes Argument, welches Strecker zu Gunsten der Identität der verschiedenen Säuren geltend macht. Er giebt bekanntlich an, dafs die aus den verschiedenen Quellen stammenden Säuren sowohl wasserfrei als gewässert erhalten werden können und fügt hinzu, dafs bei allmäligem langsamen Eindampfen eine wasserfreie, dagegen bei raschem Eindampfen eine wasserhaltige Säure auskrystallisire. Wird aber die Lösung rasch so weit eingedampft, dafs sie für beide Säuren warm gesättigt ist, so mufs sich beim Erkalten eine Krystallisation ausscheiden, welche aus einem Gemenge von relativ viel gewässerter Säure mit wenig wasserfreier Säure besteht.

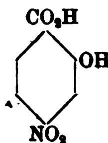
Es geht also aus dem Gesagten zur Genüge hervor, dafs, wie aus Salicylsäure, so auch aus Salicin und aus Indigo sich gleichzeitig zwei isomere Nitrosalicylsäuren :





bilden, und es wäre zu erwarten, dafs die beiden anderen Isomeren :





in welchen die Nitrogruppe zur Gruppe CO_2H in demselben Verhältnifs steht, wie bei den beiden ersteren Säuren die Nitrogruppe zu OH, sich unter geeigneten Bedingungen ebenfalls gleichzeitig bilden. Bei der Umwandlung des Salicins hat Piria die beiden Isomeren erkannt, weil sie sich in sehr verschiedener Form ausscheiden und leicht mechanisch trennbar sind. Trennung mittelst Ueberführung in Salze hat

er nicht versucht und so blieb es ihm verborgen, dafs auch die von ihm zum Vergleich mit der Anilotinsäure dargestellte Nitrosalicylsäure und Indigsäure dieselben beiden Isomeren enthalten. Wir haben in der That gefunden, dafs ein von Piria dargestelltes Ammoniumnitrosalicylat, ohne Zweifel aus Salicylsäure erhalten, ebenfalls eine gemengte Säure enthält. Hätte Piria damals die Gemengtheit dieser verschiedenen Säuren erkannt, so würde die Individualität der Anilotinsäure nicht bestritten worden sein, aber die Versuche zur Erklärung jener Isomerieen hätten wohl ohne Zweifel eine raschere Entwickelung dieses Theiles unserer Wissenschaft veranlafst. — Mit der Angabe, dafs Nitrosalicylsäure und Indigsäure nichts mit der Anilotinsäure Identisches enthielten und ihrer ganzen Substanz nach von dieser letzteren Säure verschieden seien, hat Piria, wenn auch nach einer anderen Richtung hin, denselben Fehler begangen, welchen später seine Opponenten begingen, als sie aus der Thatsache, dafs jene Säuren etwas mit der Anilotinsäure Gleichartiges enthalten, den Schlufs zogen, jene Säuren seien deshalb auch *ihrer ganzen Masse nach* nicht von der Anilotinsäure verschieden, und es sei daher dieser letzteren, als einer besonderen isomeren Nitrosalicylsäure, jegliche Individualität abzusprechen.

Turin, Universitätslaboratorium.

Ueber Dijodnitrophenole;

von *R. Piria.*

(Mitgetheilt von Hugo Schiff.)

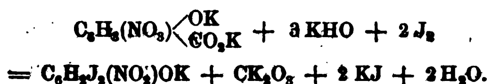
Versetzt man eine fast kochende Lösung von Anilotinsäure allmälig mit Jod bis zum Eintritt einer bleibenden braunen Färbung und dann noch mit etwas Kalilauge zur Entfärbung, so entsteht unter anfangs heftiger Reaction ein orangefarbener krystallinischer Niederschlag des Kaliumsalzes des Dijodnitrophenols. Das Kaliumsalz wird durch zweimaliges Krystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt und dann durch kurzes Kochen mit salzsäurehaltigem Weingeist zersetzt. Das beim Erkalten anschiefsende Dijodnitrophenol wird zunächst durch Auflösen in Aether von Chlorkalium befreit und dann aus heifsem Weingeist umkrystallisirt.

In dieser Weise kann das Dijodnitrophenol in *zwei isomeren Modificationen* erhalten werden, in rhombischen Prismen von hellgelber Farbe und in goldgelben glimmerglänzenzenden Tafeln, ähnlich dem Jodblei. Auch bei öfterem Umkrystallisiren schiefst jede Modification stets wieder in derselben Form an; ein Beweis, dafs beide Körper isomer und nicht identisch sind. Die Bedingungen, unter welchen jede der beiden Modificationen entsteht, konnten nicht genauer festgestellt werden. Den Reagentien gegenüber verhalten sich beide Körper übrigens in ganz gleicher Weise. Sie sind geruchlos, von unerträglich bitterem Geschmack, fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. Auf der Haut erzeugen sie einen unauslöschbaren gelben Fleck, der nur mit der Haut selbst entfernt werden kann. Beim Erhitzen tritt Schmelzung ein und dann zersetzen sie sich unter schwa-

cher Verpuffung und Entwickelung von Joddämpfen. Die Analyse ergiebt für beide Modificationen dieselben Werthe, welche der Formel $C_6H_3J_2(NO_2)O$ entsprechen :

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Kohlenstoff	18,46	18,63	18,62
Wasserstoff	0,77	1,07	1,04
Stickstoff	3,60	3,61	3,61.

Die Dijodnitrophenole entstehen aus der Anilotinsäure offenbar nach der Gleichung :



$$C_6H_3(NO_3)\Big\langle{OK \atop CO_2K} + 3\,KHO + 2\,J_2$$

$$= C_6H_2J_2(NO_2)OK + CK_2O_3 + 2\,KJ + 2\,H_2O.$$

Die Silbersalze, durch doppelte Umsetzung der Alkalisalze mit Silbernitrat dargestellt, sind leichte, gelbe, in Wasser nicht lösliche Pulver, bei deren Verbrennung das Silber zum Theil als Jodsilber zurückbleibt. Bei der Analyse wurde deshalb das Salz durch Salpetersäure zersetzt und das Silber als Chlorsilber bestimmt. Die erhaltenen Werthe entsprechen der Formel $C_6H_2J_2NO_3Ag$:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Kohlenstoff	14,48	14,51	14,56
Wasserstoff	0,40	0,58	0,57
Stickstoff	2,82	2,79	2,98
Silber	21,67	21,40	21,51.

Das Kaliumsalz krystallisirt in langen orangefarbigen Nadeln, anscheinend quadratischen Prismen. Es enthält Krystallwasser, welches bei 100° oder im Vacuo vollständig entweicht. Auf Platinblech erhitzt detonirt es schwach, unter Zurücklassung einer leichten flockigen Kohle. Bei der Elementaranalyse bleibt Jodkalium zurück und die Kohlensäure wird vollständig im Kaliapparat erhalten. Die Zusammensetzung ist $C_6H_2J_2NO_3K + 1^3/_4\,H_2O$ (oder $+ 2\,H_2O$).

	Berechnet mit		Gefunden
	$1^3/_4$ aq.	2 aq.	
Kohlenstoff	15,65	15,52	15,59
Wasserstoff	1,20	1,30	1,57
Jod	55,00	54,58	54,74
Kalium	8,48	8,40	8,20.

Bei Anwendung von 1,788 Grm. verlor das Salz bei 100 bis 110° an Wasser 6,77 pC. Für $1^3/_4\ H_2O$ berechnet sich 6,85 pC., für $2\ H_2O$ aber 7,75 pC. — Das Kalium wurde als Sulfat, das Jod als Jodsilber gewogen.

Das Natriumsalz krystallisirt aus einer siedend heifs bereiteten Lösung von Dijodnitrophenol in nicht zu verdünnter Natriumcarbonatlösung in der Form von orangefarbigen quadratischen Tafeln, welche in Wasser und in Alkohol löslich sind. Das Salz hat die Zusammensetzung $C_6H_2J_2NO_3Na + 2\ H_2O$ und verliert das Krystallwasser bei 100° oder im Vacuo.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	16,07	15,89
Wasserstoff	1,34	1,60
Krystallwasser	8,01	8,14.

Auch das Ammoniaksalz ist orangegelb und schön krystallisirt. Das Baryumsalz ist wenig löslich und schiefst in lebhaft rothen Blättern an. Die wässerigen Lösungen der Alkalisalze fällen das Kupfersulfat rostfarbig, das Eisenchlorid canariengelb, das Bleinitrat goldgelb, Sublimat und Alaun citrongelb, das Kobaltchlorür gelblichweifs. Keine Fällung erfolgt mit Magnesium- oder Strontiumsalzen.

Nachdem Piria's Angaben über Isomerie der Nitrosalicylsäuren rehabilitirt sind, habe ich es für passend erachtet

auch seine ausführlicheren Angaben über Dijodnitrophenole zu reproduciren. In einer Notiz vom Jahre 1843 (Compt. rend. 17, 187) wurde deren Bildungsweise kurz erwähnt, aber allgemein findet man angegeben, dafs weitere Angaben hierüber nicht gemacht worden seien. Dieselben finden sich indessen in derselben reichhaltigen Abhandlung vom Jahre 1845, welche die ausführlichere Darlegung der Untersuchungen über Salicinderivate enthält und worin auch die Anilotinsäure eingehender beschrieben ist. Die Dijodnitrophenole finden sich dort als Jodpikrinsäuren beschrieben, wenn gleich Piria deren Constitution als Substitutionsderivate des Phenols richtig erkannt hat. Piria giebt nicht an, dafs er die beiden isomeren Modificationen in irgend welcher Weise von einander getrennt habe. Ohne dafs er es ausdrücklich sagt, scheint doch aus seiner Darlegung mit gröfster Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, dafs bei verschiedenen Darstellungen verschiedenartige Producte erhalten wurden. Haben nun bei diesen Darstellungen verschiedene Präparate von Nitrosalicylsäure oder auch nur verschiedene Antheile von der fractionirten Krystallisation derselben Säureportion gedient, so könnte vermuthet werden, dafs etwa die beiden Dijodnitrophenole Abkömmlinge der beiden isomeren Nitrosalicylsäuren seien. — Stammen sie aber in der That nur von der Anilotinsäure (1, 2, 3) ab, so wäre es nicht unwahrscheinlich, dafs die beiden Jodatome die Stellungen 1, 6 und 1, 4 einnähmen. Aus den beiderseitig vorhandenen Angaben kann nicht mit Bestimmtheit erschlossen werden, in wie weit die von Piria erhaltenen Dijodnitrophenole mit den von W. Körner (1867) erhaltenen Verbindungen identisch oder nur isomer sind. — Aus der Analyse des Kaliumsalzes hat Piria den Wassergehalt zu $1^3/_4$ Mol. berechnet. Ich habe die Berechnung für 2 Mol. H_2O beigefügt, welche sich den übrigen analytischen Befunden eben so

gut anschliefst. Wenn wir den Zweifel, dafs etwa das Wasser nicht vollständig ausgetrieben worden, für ausgeschlossen erachten, so dürfte man vermuthen, dafs einem Kaliumsalz mit $2 H_2O$ ein isomeres, wasserfrei oder mit kleinerem Wassergehalt krystallisirendes in geringer Menge beigemischt gewesen sei. *H. S.*

Th. Zincke, Nachtrag zu Seite 168.

Die bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isohydroanhydrid entstandenen harzigen Producte sind jetzt nach zweijährigem Stehen theilweise krystallisirt. Die Krystalle liefsen sich leicht durch Aether vom anhängenden Harz befreien; aus Alkohol schieden sie sich in warzigen Krystalldrusen vom Schmelzpunkt 87 bis 88° (einige Male zuerst flüssig) ab. Die Schmelze erstarrt amorph. Durch häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol und Ligroïn stieg der Schmelzpunkt auf 149 bis 150° und die Krystalle glichen jetzt ganz den oben erwähnten bei 152 bis 154° schmelzenden.

0,1816 Grm. gaben 0,0509 AgCl entsprechend 6,9 pC. Cl.

Von einem dritten Stilbendichlorid kann somit vorläufig keine Rede sein, die Krystalle dürften vielmehr der Formel $C_{28}H_{23}OCl$ entsprechen und durch Salzsäureverlust aus $C_{28}H_{24}OCl_2$ entstanden sein. Letzteres könnte als Zwischenproduct bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auftreten und in den bei 87 bis 88° schmelzenden Krystallen enthalten sein.

Juli 1879.

Geschlossen den 13. August 1879.

Ueber die Wirkung hoher Temperaturen und der Dämpfe der Carbolsäure auf organische Körper;

von *Carl von Than* *).

(Eingelaufen den 8. Juli 1879.)

(Hierzu Tafel I, Figur 1 bis 3.)

Nach allen bisherigen Erfahrungen kann es kaum in Zweifel gezogen werden, dafs die Infectionsstoffe bei epidemischen Krankheiten an der Oberfläche der verschiedensten Gegenstände von einem Orte zum anderen verschleppt werden. Aus Veranlassung der vor kurzem in Rufsland aufgetretenen Pestepidemie beantragte der ungarische Landessanitätsrath, dafs die aus verdächtigen Gegenden importirten Gegenstände, namentlich auch Briefe und Postsendungen, durch Erhitzen auf höhere Temperaturen bei gleichzeitiger Einwirkung von Carbolsäuredämpfen einer gründlichen Desinfection unterzogen werden sollen. Bei der Berathung dieses Vorschlages tauchten eine Reihe von Fragen auf, deren Beantwortung nur auf experimentellem Wege möglich war. Die Grundsätze des fraglichen Desinfectionsverfahrens konnten erst nach Erledigung dieser Fragen festgestellt werden, mit deren Studium mich der Landessanitätsrath betraut hat. Da die bei diesen Versuchen gewonnenen Erfahrungen aufser dem unmittelbaren praktischen auch einigen wissenschaftlichen Werth besitzen, so dürfte die Mittheilung der wesentlichen Resultate nicht ohne Interesse sein.

Die erste Frage bei diesen Versuchen war die, wie viel Zeit dazu erforderlich ist, damit die höhere Temperatur der

---

*) Vorgelegt der ungarischen Academie der Wissenschaften in Budapest am 19. Mai 1879.

Umgebung bis zum Mittelpunkte gröfserer Briefpackete eindringe?

Zur experimentellen Lösung dieser Fragen wurden zwei Briefpackete zusammengestellt, von denen das eine 22, das andere 70 Briefe enthielt. In die Mitte jedes der mit Bindfaden fest verbundenen Packete wurde ein Thermometer mit dünnem cylindrischem Gefäfs eingefügt, während die kleinen Oeffnungen auf beiden Seiten des Thermometerstieles sorgfältig mit Baumwolle verstopft wurden. Die so vorbereiteten Packete stellte man in ein grofses Luftbad, dessen Temperatur mittelst Hochdruckwasserheizung constant auf 111° C. erhalten wurde. Die Temperatur der Briefpackete und der umgebenden Luft wurde halbstündlich beobachtet. Es ergab sich daraus, dafs im Verlaufe von vier Stunden die Temperatur des kleinen Packetes um 11° C., die des gröfseren aber um 36° C. unter der Temperatur der umgebenden Luft zurückgeblieben war. Diese Temperaturunterschiede sind der Anzahl der Briefe nahezu proportional. Hieraus ersieht man, welch grofsen Widerstand gegen das Eindringen der Wärme die fest aneinander geprefsten Briefe leisten. Die Ursache hiervon liegt unstreitig in dem geringen Leitungsvermögen der Papierblätter und der dazwischen befindlichen Luftschichten, hauptsächlich aber in der schichtenweisen Aenderung der Substanz des Fortpflanzungsmediums und der dadurch hervorgebrachten unzähligen Reflectionen.

Praktisch ist die Frage der möglichst raschen Erwärmung vieler Briefe dadurch gelöst worden, dafs man die Briefe möglichst lose in einen geflochtenen Drahtkorb einsetzte und nach jedem zehnten Brief eine Platte aus Blech oder Drahtgeflecht einlegte. Auf diese Art nahmen eine beliebige Anzahl Briefe in zwei Stunden die 148° C. betragende Temperatur der umgebenden Luft vollkommen an.

Die zweite wichtige Frage für die Desinfection durch Wärme war: welche höchste Temperatur können organische

Stoffe, namentlich Papier ertragen, ohne dafs ihre Substanz oder die Schrift eine Schädigung erleiden? Bei den Vorversuchen zur Beantwortung dieser Frage wurden ebenfalls Briefe verwendet. Zehn Briefe wurden mittelst eines sehr weitmaschigen Drahtgeflechtes horizontal in die Mitte eines 20 CC. langen und 10 CC. hohen kupfernen Luftbades eingelegt. Das Thermometer des Luftbades wurde durch eine entsprechend angebrachte Blechumhüllung geschützt, während der Boden des Luftbades mittelst einer regulirbaren Gasflamme erhitzt war. Schon nach wenigen Stunden war bei den verhältnifsmäfsig niederen Temperaturen von 120 bis 130° C. bemerkbar, dafs der Brief, welcher gegen den Boden des Luftbades gekehrt war, hauptsächlich in der Richtung der Flamme eine bräunlich-gelbe Farbe angenommen hatte. Bei 140° C. war derselbe entschieden versengt, zum Theil verkohlt und bröckelig geworden. Da die inneren geschützten Briefe kaum eine wahrnehmbare Aenderung erlitten, mufste man die Zerstörung des unteren Briefes hauptsächlich der Wirkung der vom Boden aus eingedrungenen strahlenden Wärme zuschreiben.

In einer neuen Versuchsreihe wurden die Briefe wie vorher in ein grofses, allseitig mit doppelten Wänden von emaillirtem Gufseisen versehenes Luftbad von Wiesneg hineingelegt. Zwischen den doppelten Wandungen strömten die heifsen Verbrennungsproducte des unter dem Boden angebrachten kleinen Gasflämmchens aufwärts. Hierdurch war die zerstörende Wirkung heifser strahlenden Flächen gröfstentheils vermieden, da die Temperatur der inneren Wandflächen um nicht sehr vieles höher war, als die des Luftbades. Zur möglichst vollkommenen Vermeidung der strahlenden Wärme wurde das Briefpacket im Luftbade von allen Seiten mit doppelten Blechwandungen umhüllt und innerhalb dieser Umhüllung das Thermometer des Luftbades angebracht. Bei den so eingerichteten Versuchen hatte es sich herausgestellt, dafs die Briefe bei einer Tempe-

ratur von 150° während mehrerer Stunden kaum wahrnehmbare Spuren einer Aenderung erlitten. Bei 160° waren dagegen die äufseren Briefe entschieden versengt, was bei 172° auch bei den inneren Briefen eingetreten war. Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs die Temperatur, bei welcher das Schreibpapier sich zu zersetzen beginnt, zwischen 150 und 160° C. liegt. Obwohl die verschiedenen Papiersorten, namentlich wie es schien die nach schlechteren Verfahren mit Chlor gebleichten, eine wesentlich geringere Widerstandsfähigkeit besitzen, so kann man entschieden behaupten, dafs der Stoff des Papiers bei einer 140° nicht übersteigenden Temperatur keine wesentliche Aenderung erleidet, wenn dafür gesorgt ist, dafs die Wirkung der strahlenden Wärme möglichst beseitigt wird.

In demselben Apparate wurden nun die Versuche in der Weise wiederholt, dafs auf je zwanzig Briefe 10 Grm. krystallisirtes Phenol in einer Porcellanschale auf dem Boden des wohlschliefsenden Luftbades eingesetzt wurden. Nach mehrstündigem Erhitzen des Bades auf 130 bis 140° verdampfte das Phenol vollkommen und die Briefe waren bei der genannten Temperatur den Dämpfen desselben ausgesetzt. Nach dem Erhalten zeigten sie aufser einer sehr schwachen gelblichweifsen Färbung gar keine Aenderung, die Schrift war vollkommen unversehrt. Wenn bei diesen Versuchen der Luftzug möglichst gut ausgeschlossen war, so condensirte sich selbst auf den innersten Blättern der in geleimten Couverten vollkommen eingeschlossenen Briefe so viel Phenol, dafs bei der Eröffnung derselben nach Wochen, selbst nach Monaten, der charakteristische Geruch sehr stark hervortrat, zum Beweise dafür, dafs unter den genannten Bedingungen der Dampf des Phenols durch den Stoff des Papiers hindurch diffundirt und an der Oberfläche desselben in nicht unbedeutender Menge condensirt zurückgehalten wird. Dieser Umstand ist für den Zweck der Desinfection von grofsem Vortheile.

Nach den aus diesen Versuchen gewonnenen Grundsätzen ist ein grofser Desinfectionsapparat von dem hiesigen Maschineningenieur Herrn C. Crofs construirt worden. Der Apparat besteht, wie man aus Taf. I, Fig. 1 ersieht, aus einem kleinen mit Chamotteziegeln ausgefütterten Blechofen, welcher mit Holzkohlen geheizt wird. Im oberen Theile des Ofens sind in zwei horizontalen Reihen 14 Eisenröhren mit ihren kürzeren Enden in den Ofen hineinragend angebracht. Diese Röhren sind zu $^{1}/_{8}$ ihres Volumens mit Wasser gefüllt und an beiden Enden luftdicht zugeschweifst. Die Röhren liegen etwas gegen den Feuerraum geneigt und ragen mit ihrem längeren Theile in ein grofses Luftbad. Das Luftbad selbst hat doppelte Wände aus starkem Eisenblech, deren Zwischenraum zur Verhütung des Wärmeverlustes mit Schafwolle lose ausgefüllt ist. In dem Luftbade sind oben zwei kleinere und unten zwei gröfsere dicht geniethete Schränke befestigt. Auf dem Boden dieser Schränke befinden sich in kleinere Abtheilungen getheilte flache Pfannen zur Aufnahme der Carbolsäure. Ueber denselben ist in einen jeden der Schränke ein aus verzinntem Eisendraht geflochtener Korb einzuschieben, welcher zur Aufnahme der zu desinficirenden Gegenstände dient. Die Körbe selbst sind durch quer eingelegte Drahtnetze in mehrere Fächer getheilt, wodurch die Wärme schnell zu den schlecht leitenden Gegenständen dringen kann. Nachdem die Gegenstände und die krystallisirte Carbolsäure hineingelegt worden sind, verschliefst man die gut passende Thür der Schränke und die Doppelthür des Luftbades. Nun legt man auf den Rost des Ofens glühende Holzkohle und regulirt das Feuer so, dafs während der ganzen Operation der Rost gerade bedeckt ist. Die strahlende Wärme der Kohle erhitzt das Wasser der geneigten Röhren, welches verdampft, in dem in das Luftbad hineinragenden kühleren Röhrentheile wieder condensirt wird und dann zu dem Ofen zurückfliefst. Durch diesen ununterbrochenen Procefs wird

durch die Condensationswärme des Dampfes das Luftbad in kurzer Zeit auf eine jede gewünschte Temperatur bis über 200° C. erhitzt. Die Erwärmung ist eine sehr gleichmäfsige und man erleidet wegen der guten Isolirung kaum etwas Wärmeverlust. Die Carbolsäure verdampft in den Schränken und durchdringt die darüber angebrachten Gegenstände vollkommen, ohne dafs bei der präcisen Construction der Schränke erheblichere Mengen des Dampfes in das Luftbad gelangten.

Zur Beurtheilung der im Luftbade jeweilig herrschenden Temperatur und um ein Ueberhitzen zu vermeiden dringt an der Seite des Luftbades ein Metallpyrometer ein, dem ich eine solche Einrichtung gegeben habe, dafs, wenn die Temperatur 140° C. erreicht, der Zeiger des Pyrometers eine Feder aus sehr feinem Platinblech berührt; hierdurch wird eine elektrische Glocke in Thätigkeit versetzt und macht durch lebhaftes Läuten den Heizer zu rechter Zeit aufmerksam. Wird bei einer solchen Gelegenheit die Feuerungsthür des Ofens geöffnet, so kühlt der über das Feuer hinwegstreichende Luftzug die Röhren so weit ab, dafs die Temperatur im Luftbad unter 140° sinkt und dadurch das Läuten in ein bis zwei Minuten aufhört. War aus Nachlässigkeit oder durch Zufall das Luftbad weit über 140° überhitzt, so braucht man nur auf einige Augenblicke die obere und untere Ventilationsklappe zu öffnen. Hierdurch entsteht sogleich ein sehr kräftiger kalter Luftzug, welcher das Luftbad sogleich abkühlt, ohne dafs zugleich die in den Schränken eingeschlossenen Gegenstände zu stark abgekühlt werden.

Wie man aus der Beschreibung des Apparates ersieht, sind darin alle Bedingungen realisirt, welche sich aus den Vorversuchen als nothwendig herausgestellt haben, damit man in dem Apparate verschiedene organische Körper in Carbolsäuredampf ohne Gefahr der Zerstörung auf 140° C. erhitzen könne. Die rasche und gleichmäfsige Erwärmung ohne wesentlichen

Wärmeverlust ist durch das Wasserröhrensystem sowie durch die gut leitenden Metalltheile des Luftbades, namentlich aber durch seine vorzügliche Isolirung nach Aufsen sehr gut erreicht. Das Ueberheizen wird durch die Construction des Pyrometers und durch das Heizsystem selbst vermieden. Diefs letztere verhindert in Verbindung mit den schützenden Wandungen der Schränke die schädliche Wirkung der strahlenden Wärme. Ebenso ist ein Ueberhitzen der Carbolsäuredämpfe unmöglich und auch das Ausströmen derselben wird durch die dicht schliefsenden Schränke sehr gut vermieden. In Folge dieser Eigenschaften könnte man in gröfseren Laboratorien zum Trocknen von Filtern u. s. w. ähnlich eingerichtete Apparate viel zweckmäfsiger verwenden, als die üblichen Sandbäder.

Die am 8. Februar l. J. in Wien tagende Conferenz, welche sich mit der Berathung der Mafsregeln gegen das Einschleppen der Pestepidemie befafste, nahm die angedeutete Methode zur Desinfection für Provenienzien aus Rufsland an. Da aber die Versuche in grofsem Mafsstabe mit dem eben beschriebenen Apparat noch nicht abgeschlossen waren, hat man wegen Dringlichkeit der Sache zur vorläufigen Desinfection der Postsendungen ähnliche Apparate construirt, mit dem Unterschiede, dafs man statt des Luftbades ein Wasserbad anwendete, wodurch die Gegenstände natürlich nur auf 97 bis 98° C. im Carbolsäuredampf erhitzt werden konnten. Mehrere solcher Apparate haben mit Erfolg an der russisch-österreichischen Grenze functionirt. Die Versuche in grofsem Mafsstabe mit dem oben beschriebenen Apparat wurden im Februar und März l. J. ausgeführt. Diese Versuche, welche hauptsächlich die Feststellung der Gebrauchsanweisung bezweckten, haben die Brauchbarkeit des Apparates aufser Zweifel gesetzt. Ich benutzte diese Gelegenheit, um die Wirkung der Temperatur von 140° C. für sich und bei Gegenwart von Carbolsäuredampf auf die Lebensfähigkeit der Fäulnifsorganismen zu ermitteln. Zu

gleicher Zeit wurde das Verhalten verschiedenartiger organischer Gewebe gegenüber denselben Agentien beobachtet.

Diese letzteren Beobachtungen betreffend, so wurden die unten angeführten Gegenstände in dem genannten Apparate mehreremale drei Stunden lang im Carbolsäuredampf auf 137 bis 138° erwärmt. Die Menge des krystallisirten Phenols wurde so gewählt, dafs das Volumen seines Dampfes bei 138° C. gleich dem Rauminhalte der Erwärmungsschränke war. Folgende Gegenstände wurden in der angegebenen Weise behandelt: Gedruckte Zeitungs- und beschriebene Briefpapiere verschiedensten Ursprunges, Filtrir- und Lackmuspapier, Baumwolle, verschiedene Sorten Leinwand, Perkal, Piquet, weifse und verschiedenartig gefärbte Stoffe aus Schafwolle und Seide, Spitzen, ferner rohe Schafwolle, gegerbtes, sowie sämisch gegerbtes und lackirtes Leder u. s. w. Diese verschiedenartigen Stoffe haben durch die blofse Erwärmung auf 138° in Zusammenhang, Farbe oder sonstwie keine wesentliche Aenderung gezeigt, bis auf die weifse Schafwolle, deren Farbe eine schwach-gelbliche Nuance angenommen hat. Ebenso blieben dieselben in Carbolsäuredampf erhitzt ohne Veränderung, die einzige Ausnahme bildete das sämisch gegerbte Leder, welches eine sehr bedeutende Menge Carbolsäure verdichtet hatte und dadurch sehr zusammengeschrumpft und brüchig geworden war. Alle diese Gegenstände rochen noch nach mehreren Monaten deutlich nach Phenol.

Besondere Sorgfalt wurde der experimentellen Lösung der Frage zugewendet, ob die trockene Hitze von 138° für sich oder bei gleichzeitiger Gegenwart von Carbolsäuredämpfen die Lebensfähigkeit der Fäulnifsorganismen aufzuheben vermag?

Was die alleinige Wirkung der trockenen Hitze betrifft, so sind die Angaben zahlreicher Beobachter ziemlich abweichend, oft sogar widersprechend. In einem Punkte stimmen jedoch die meisten Beobachtungen überein, darin nämlich, dafs zur

Tödtung der Bacterien im trockenen Zustande eine viel höhere Temperatur und eine länger andauernde Einwirkung erforderlich ist, als wenn dieselben in Flüssigkeiten suspendirt erwärmt werden. So fand z. B. F. Cohn *), dafs die Entwickelung der meisten Arten von Bacterien durch kurzes Kochen, ja sogar durch Erwärmen der Flüssigkeit auf 80° C. verhindert wird. Dagegen schliefst Grace Calvert **) aus seinen Versuchen, dafs in trockenem Zustande die langen Vibrionen erst bei 150°, einzelne Arten von Bacterien sogar erst bei einer etwas über 200° C. liegenden Temperatur sicher getödtet werden.

Zum Studium dieser Frage wurden mit Bacterienzüchtungen verschiedenen Ursprunges 22 Versuche ausgeführt. Das Züchten der Bacterien, die mikroskopische Untersuchung und Charakterisirung derselben, in denen ich die gehörigen Erfahrungen nicht besitze, war Herr Professor Josef Fodor so gütig zu übernehmen, wofür ich ihm hiermit meinen innigen Dank ausspreche. Bei den meisten Versuchen dienten als Nährflüssigkeiten Lösungen von Hausenblase. Diese wurden zu verschiedenen Zeiten, immer durch Kochen von 2 Grm. Hausenblase mit 400 Grm. Wasser hergestellt. Nach dem Erkalten und Absetzenlassen stellte die abgegossene Lösung eine vollkommen klare Flüssigkeit dar, welche beim Aufkochen nicht coagulirte und auch nach dem Erkalten vollkommen flüssig blieb. Nach sehr zahlreichen Erfahrungen des Herrn Prof. Fodor ist diese Flüssigkeit vorzüglich geeignet zum Züchten und Vermehren der Bacterien. Nachdem solche Flüssigkeiten zu verschiedenen Zeiten bei geeigneter Temperatur der Berührung mit freier Luft ausgesetzt waren und die reichliche Entwickelung der Fäulnifsbacterien aufser den Erscheinungen

*) Beiträge zur Biologie der Pflanzen Heft 2, 217.

**) Chem. News 24, 86.

der Fäulnifs und der Trübung auch durch mikroskopische Charakterisirung der Bacterien festgestellt war, wurde die Flüssigkeit auf Stücke reinen Filtrirpapiers aufgetragen, welche dann bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft eingetrocknet wurden. Bei einzelnen Versuchen wurden die Bacterien auf mit Wasser vermischtem Eigelb gezogen, in anderen Fällen wurde alter, an hohen Möbeln gesammelter Staub verwendet.

Die Papierstückchen, welche die Fäulnifsorganismen enthielten, wurden auf den Boden einer Eprouvette von 2 CC. Durchmesser und starker Wandung gelegt, Figur 2, *a*. Die Nährflüssigkeit, in allen Fällen die oben beschriebene Lösung von Hausenblase, war in eine Glasröhre eingefüllt. Das aus der Eprouvette hervorragende Ende der Glasröhre war bei *b* zu einer starken Kugel aufgeblasen, das andere war eine Capillarröhre mit starker Wandung, welche bei *c* etwas verengt war. Die beiden Enden der Röhre wurden mit dem Löthrohre zugeschmolzen und dann mit Hülfe eines langen Stopfens aus reiner Baumwolle *d*, welcher sowohl an die Eprouvette als auch an die innere Röhre mit arabischem Gummi angeklebt war, eingepafst. In der vierten Versuchsreihe war die Baumwolle beseitigt, die in der zugeschmolzenen Glasröhre enthaltene Nährflüssigkeit *b* und das Papierstückchen *a* waren beide in die äufsere Eprouvette durch Zuschmelzen luftdicht eingeschlossen (Figur 3).

Die in solcher Weise vorbereiteten Gefäfse wurden in vier Versuchsreihen in dem früher beschriebenen Luftbade auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und drei Stunden lang bei dieser Temperatur erhalten. Die Temperatur wurde an Thermometern controlirt, die in unmittelbarer Nähe der Gefäfse im Luftbade angebracht und mit dünnem Papier oder Baumwolleschichten vor den Metalltheilen der Schränke geschützt waren. Auf diese Art wurden die Papierstückchen, welche die Fäulnifsorganismen enthielten, in trockenem Zu-

stande auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Die Nährflüssigkeit wurde ebenfalls auf diese Temperatur, aber getrennt von den Fäulnifsorganismen, für sich erhitzt. Die Dämpfe der Carbolsäure konnten durch Diffusion leicht in das Innere der Eprouvette eindringen. Nach dem Erkalten drückte man das capillare Ende der inneren Röhre an die Wand der Eprouvette an, wodurch dasselbe bei *c* abbrach. Nun wurde durch vorsichtiges Erwärmen der Kugel *b* die Nährflüssigkeit in die Eprouvette ergossen. Bei allen diesen Operationen konnte mit der Nährflüssigkeit nur solche Luft in Berührung kommen, welche durch den Baumwollstopfen filtrirt war, wodurch das zufällige Eindringen neuer Keime in die Eprouvette ausgeschlossen war. Bei der vierten Versuchsreihe war es zufolge der Construction der Gefäfse hinreichend, dieselben nach dem Erkalten stark zu schütteln. Durch Abbrechen der Capillarröhren ergofs sich die Nährflüssigkeit in die Eprouvette, ohne dafs die äufsere Luft überhaupt dazu gelangen konnte. Nachdem die Nährflüssigkeit mit den bacterienhaltenden Papierstückchen in Berührung gebracht worden war, setzte man die Gefäfse während mehrerer Wochen einer Temperatur von 30 bis 35° C. aus, wobei sie anfangs täglich zu dem Zwecke von Herrn Prof. Fodor beobachtet wurden, um darin etwa stattfindende Aenderungen wahrzunehmen. Wurden die zu den Versuchen benutzten Nährflüssigkeiten und Bacterien enthaltenden Papierstückchen ohne Erhitzen und ohne Einwirkung der Carbolsäuredämpfe für sich mit einander in Berührung gebracht, so kamen bei 30 bis 35° C. in etwa fünf Tagen jedesmal die Erscheinungen der Fäulnifs zum Vorschein. Diese wurden durch die opalisirende Trübung, durch den Fäulnifsgeruch und durch Beobachtung der Fäulnifsorganismen bei 800 maliger Vergröfserung durch das Mikroskop constatirt.

Die in der eben beschriebenen Weise angestellten Versuche wurden in vier Versuchsreihen ausgeführt. Die hierbei

gewonnenen Daten sind in der unten folgenden Tabelle übersichtlich dargestellt. Hierzu ist noch Folgendes zu bemerken. Die erste Versuchsreihe ist in dem früher beschriebenen großen Luftbade ausgeführt, bevor darin noch überhaupt Carbolsäure verdampft worden war. Dagegen sind die Versuche 11, 12, 17 und 18 in dem schon erwähnten Wasserbade ausgeführt, welches zur vorläufigen Desinfection der Briefe und Postsendungen an der österreichisch-russischen Grenze gedient hatte.

I. Versuchsreihe ohne Carbolsäure. Dauer der Erhitzung drei Stunden.

Construction der Gefäße nach Figur 2. Erhitzt in dem beschriebenen Luftbade.

Nr. des Versuches	Die zu den Versuchen verwendete Nährflüssigkeit und die darin beim Stehen an der Luft entwickelten Fäulnißorganismen.	Beobachtete Temperatur C.°	Beobachtungen nach dem Erhitzen.
1.	Auf Eigelb entwickelte Desmobacterien (Cohn). Bewegung mit Ortsveränderung, in Theilung begriffen.	128° *)	Nach 5 Tagen opalisirende Trübung.
2.	Wie Nr. 1 **).	127° *)	Desgleichen.
3. u. 4.	Hausenblaselösung, dieselben Bacterien wie in 1, etwas größere Formen.	134°	2 Wochen lang klar, später eingetrocknet.
5.	Hausenblaselösung, Sphärobacterien (Cohn) in zitternder Bewegung, ohne Ortsveränderung.	134°	Nach 5 Tagen opalisirende Trübung.

II. Versuchsreihe mit Carbolsäure. Dauer der Erhitzung drei Stunden.

Construction der Gefäße nach Figur 2. Erhitzt in dem beschriebenen Luftbade.

Nr. des Versuches	Nährflüssigkeit und Fäulnißorganismen	Beobachtete Temperatur C.°	Beobachtungen nach dem Erhitzen
6.	Wie Nr. 5.	138°	2 Wochen lang vollkommen klar, später eingetrocknet.
7.	Hausenblaselösung, an der Oberfläche sporentragende Luftpilze ohne Bacterien.	138°	Desgleichen.
8.	Hausenblaselösung, Sphärobacterien in zitternder Bewegung mit Zooglea-Gruppenbildungen.	123° *)	Desgleichen.
9.	Wie Nr. 8.	138°	Desgleichen.
10.	Vom Thürstocke des Hörsaales entnommener Staub.	138°	Desgleichen.

*) Diese Gefäße waren sammt dem Thermometer von dicken Schichten von Schafwolle umhüllt, daher die niedrigeren Temperaturen.

**) Nach dem Erhitzen des Baumwollpfropfens zufällig herausgenommen, daher unbrauchbar.

III. Versuchsreihe mit Carbolsäure. Dauer der Erhitzung drei Stunden.

Im Wasserbade des an der österreichischen Grenze zur Desinfection benutzten Apparates erhitzt.

Nr. des Versuches	Die zu den Versuchen verwendete Nährflüssigkeit und die darin beim Stehen an der Luft entwickelten Fäulnifsorganismen.	Beobachtete Temperatur C°.	Beobachtungen nach dem Erhitzen.
11.	Auf Hausenblaselösung entwickelte Zoogleagruppen, Megacoccus (Billroth) und Faden von Mikrococcus Leptotrix.	97°	2 Wochen lang vollkommen klar, später eingetrocknet.
12.	Mikrococcushaufen, überwiegend Desmobacterien (Cohn) in heftiger Bewegung mit Ortsveränderung.	97°	Desgleichen.

Construction der Gefäfse nach Figur 2. Erhitzt in dem beschriebenen Luftbade.

13.	Wie Nr. 11.	137°	Desgleichen.
14.	„ „ 12.	137°	Desgleichen.
15.	„ „ 11.	137°	Desgleichen.
16.	Alter Staub von einem hohen Schranke eines Ganges.	137°	Desgleichen.

IV. Versuchsreihe ohne Carbolsäure. Dauer der Erhitzung drei Stunden.

Construction der Gefäfse nach Figur 3, im Wasserbade des an der österreichischen Grenze benutzten Desinfectionsapparates erhitzt.

17.	Wie Nr. 11.	97°	2 Wochen lang klar, dann ein Absatz bemerkbar.
18.	„ „ 12.	97°	Desgleichen.

Construction der Gefäfse nach Figur 3. Erhitzt in dem beschriebenen Luftbade.

19.	Wie Nr. 11.	137°	Desgleichen.
20.	„ „ 12.	137°	Schon in der ersten Woche eine geringe Trübung, später Absatz.
21.	„ „ 11.	137°	2 Wochen lang klar, dann Absatz bemerkbar.
22.	„ „ 16.	137°	Desgleichen.

Nach diesen Ergebnissen konnte man bei 21 gelungenen Versuchen nach dem Erhitzen nur in zwei Gefäfsen die Erscheinungen der Fäulnifs entschieden schon äufserlich wahrnehmen, nämlich in den Gefäfsen Nr. 1 und 5.

Das Gefäfs Nr. 1, welches ohne Carbolsäure nur auf 128° C. erhitzt war, zeigte bei der Eröffnung einen deutlichen Fäulnifsgeruch; bei der mikroskopischen Untersuchung erkannte man zahlreiche kurze Stäbchenbacterien, welche eine zitternde und fortschreitende Bewegung zeigten und in Theilung begriffen waren. Es ist zu bemerken, dafs die Eprouvette, welche zu diesen Versuchen diente, am oberen Rande einen kleinen Sprung zeigte, welcher sich beim Erhitzen längs des Baumwollpfropfens fortgepflanzt hatte. Doch war dieser Sprung nicht so beschaffen, dafs man hätte voraussetzen können, dafs Keime nachträglich in die Eprouvette gedrungen wären. Bei der mikroskopischen Untersuchung von Nr. 5 konnte man lange Fadenbacterien, Vibrionen und Helobacterien (Billroth) in sehr lebhafter schlängelnder Bewegung wahrnehmen. Die anderen Proben, namentlich die in Carbolsäuredampf erhitzten, blieben wochenlang vollkommen klar, während dieselben Nährflüssigkeiten ohne Desinfection unter denselben Umständen schon in 4 bis 5 Tagen immer trüb wurden und deutlich den Geruch nach Fäulnifs zeigten. Hieraus mufs man schliefsen, dafs in den angeführten Proben die Desinfection so vollständig war, dafs die Fäulnifs in denselben an den gewöhnlichen äufseren Zeichen (Trübung und Geruch) nicht erkannt werden konnte.

In der ersten Versuchsreihe ohne Carbolsäure war in zwei von fünf Fällen die Fäulnifs unzweifelhaft nachgewiesen. Da es aber denkbar ist, dafs in den beiden Fällen zufolge der Unvollkommenheit des Baumwollpfropfens Keime nachträglich aus der Luft eindringen konnten, wurde die vierte Versuchsreihe, wie oben beschrieben, in solchen Gefäfsen (Fig. 3) ausgeführt, deren äufsere Eprouvette vollkommen zugeschmolzen war. In diesen Gefäfsen blieben die Flüssigkeiten nach dem Erhitzen zwei Wochen lang ganz klar, daher konnte man äufserlich keine Fäulnifs constatiren. Blofs das Gefäfs Nr. 20

kam Herrn Prof. Fodor schon nach der ersten Woche verdächtig vor und weil im Verlaufe von zwei Monaten alle einen kleinen Absatz gezeigt haben, so wurden sie geöffnet. In allen war deutlich der Geruch nach Fäulnifs wahrnehmbar. Bei der mikroskopischen Untersuchung stellte sich heraus, dafs sie alle stark glänzende kurze Stäbchenbacterien enthielten, welche eine zitternde Bewegung zeigten. Dieselben waren jenen Bacterien ganz ähnlich, welche von Pasteur als *Corpuscules brillants* und von Koch als *Dauersporen* bezeichnet wurden. Nach den genannten Forschern ertragen diese Arten der Bacterien 120° C., ohne ihre Lebensfähigkeit zu verlieren. Neben diesen waren aus langen Fäden bestehende Knäuel zu sehen, in deren Fäden hie und da die oben erwähnten glänzenden Körperchen eingebettet waren. Nr. 17, 18, 19 und 21 enthielten aufser diesen in sehr geringer Zahl auch lange Stäbchenbacterien. Nr. 22 zeigte aufser den langen Stäbchen Bacterien ohne Bewegung, auch einzeln und zu zweien verbundene kurze Stäbchenbacterien in heftiger Bewegung mit Ortsänderung.

Wie in der Zusammenstellung der Versuche erwähnt ist, zeigten die in Carbolsäuredampf erwärmten Gefäfse der dritten Versuchsreihe im Verlaufe von zwei Wochen keinerlei Trübung, später verdampfte aber das Wasser durch den Baumwollpfropfen, so dafs die Hausenblaselösung zu einer gelben durchsichtigen Masse eintrocknete. Da die Gefäfse der vierten Reihe allseitig zugeschmolzen waren (Fig. 3), so konnte der Carbolsäuredampf in dieselben nicht eindringen und die Flüssigkeit beim späteren Aufbewahren überhaupt nicht vertrocknen. Da aber in diesen Gefäfsen erst im Verlaufe von etwa zwei Monaten zu beobachten möglich war, dafs gewisse Arten der Bacterien durch blofses Erhitzen im trockenen Zustande auf 137° C. nicht vernichtet wurden, war es von Wichtigkeit, zu ermitteln, ob in den Gefäfsen der dritten Reihe, wo Car-

bolsäure eindringen konnte, auch diese Arten zu Grunde gegangen waren, oder nicht?

Schon der Umstand, dafs die Flüssigkeiten der dritten Reihe bis zum Eintrocknen klar blieben, schien darauf hinzudeuten, dafs in diesen Proben alle lebensfähigen Wesen getödtet worden waren. Zur sicheren Entscheidung dieser Frage wurde in die Gefäfse Nr. 14 und 16 mit der erforderlichen Vorsicht eine gröfsere Menge der Nährflüssigkeit folgendermafsen von Neuem eingeführt. Hausenblaselösung wurde in Glasröhren, welche auf der einen Seite in eine sehr lange Capillarröhre ausgezogen waren, eingefüllt und nach längerem Kochen zugeschmolzen. Nach dem Erkalten wurde die äufsere Oberfläche der Capillarröhre durch mehrmaliges Hin- und Herziehen in einer Gasflamme vollständig desinficirt und die feine Spitze sogleich noch im heifsen Zustande durch den Baumwollpfropfen hindurchgesteckt, hierauf die Spitze desselben durch vorsichtiges Andrücken an den Boden der Eprouvette abgebrochen. Nun erwärmte man den aufsen gebliebenen dicken Theil der Röhre mit der Lampe so lange, bis sich alle Nährflüssigkeit in die Eprouvette entleert hatte. Nachdem die eingetrocknete gelbe Masse sich völlig gelöst hatte, wurden die Gefäfse zwei Wochen lang bei 35° C. aufbewahrt; während dieser Zeit war ihr Inhalt ganz klar geblieben. Bei der Eröffnung zeigte sich ganz deutlich der Geruch der Carbolsäure ohne Fäulnifsgeruch. Unter dem Mikroskop konnte man in der Flüssigkeit einzelne glänzende Punkte sehen, welche anfangs eine moleculare Bewegung zeigten, die aber sehr bald gänzlich aufhörte. Diese glänzenden Punkte zeigten genau dieselben Erscheinungen, wie wenn man auf das feinste geschlämmte Sandkörner unter das Mikroskop bringt. *Von Bacterien oder sonstigen lebenden Wesen war nicht die geringste Spur wahrnehmbar.*

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, *dafs eine Erwärmung auf 97° oder auf 137° C. für sich im trockenen Zustande die Fäulnifs zwar auffallend verzögert, aber einzelne Arten der Bacterien, namentlich die oben erwähnten glänzenden kurzen Stäbchenbacterien dauernd zu zerstören nicht vermag und daher auch die Fäulnifs nicht vollständig aufhebt.*

Wenn dagegen das *Erhitzen auf 137° C. in Gegenwart von Carbolsäuredämpfen erfolgt, verlieren alle bei den obigen Versuchen in Betracht kommenden lebenden Wesen dauernd ihre Lebensfähigkeit und werden, wie es scheint, alle getödtet.*

Während diese Ergebnisse einerseits die Resultate der Versuche von Grace Calvert unterstützen, zeigen sie ganz deutlich, wie gerechtfertigt es ist, bei dem Bekämpfen des unbekannten Contagiums der Pest gleichzeitig mehrere Agentien zur Desinfection anzuwenden. Namentlich geht aus diesen Versuchen auch hervor, dafs es nicht als eine übertriebene Vorsicht bezeichnet werden kann, wenn man bei derartigen Desinfectionen neben der hohen Temperatur auch das kräftigste der antiseptischen Mittel, die Carbolsäure, verwendet.

Untersuchungen über die Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten.

Aus der königl. landwirthschaftlichen Central-Versuchstation für Bayern in München.

I. Superphosphate des Handels;

von *Ernst Wein, Ludwig Rösch* und *Julius Lehmann.*

In letzterer Zeit gab die Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten sehr häufig Anlafs zu Differenzen zwischen einzelnen analytischen Laboratorien. Bei gleichem Untersuchungsmaterial traten oft nicht unbedeutende Unterschiede in den Resultaten der Analysen zu Tage. Der Grund dieser Differenzen ist jedenfalls in der Verschiedenheit der von den einzelnen Analytikern benutzten Methoden zu suchen.

Obwohl im Jahre 1872 sich die Agrikultur- und Handelschemiker Norddeutschlands auf einer Versammlung zu Magdeburg *) vereinigten, die Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure in Superphosphaten nach einer einheitlichen, allerseits als gut anerkannten Methode vorzunehmen und die Agrikulturchemiker Süddeutschlands sich diesem Uebereinkommen bereitwilligst anschlossen, so wurde doch in jüngster Zeit die Ansicht laut, man hätte Grund, von der zu Magdeburg vereinbarten Methode abzugehen und einen neuen Weg in der Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure einzuschlagen. Da nun die Zuverlässigkeit der angewandten Methoden für die agrikulturchemischen Laboratorien von höchster Bedeutung ist, so unternahmen wir es, eine Reihe von Versuchen anzustellen, um über mehrere, die Genauigkeit der Phosphor-

*) Landw. Versuchst. **16**, 233.

säurebestimmungen bedingende Factoren Aufschlufs zu erhalten.

Wir glaubten nun von vornherein zu der Annahme berechtigt zu sein, dafs Dank vielfacher Untersuchungen auf diesem Gebiete die Methoden der Bestimmung der einmal in Lösung befindlichen Phosphorsäure zu einem solchen Grade der Vervollkommnung gediehen seien, dafs bei gewissenhafter Beobachtung der bekannten Vorsichtsmafsregeln die durch die Analyse vorgefundene Phosphorsäuremenge gegenüber der in Lösung wirklich vorhandenen niemals in Betracht kommende Differenzen zeigt; wohl aber dürften die oben erwähnten Differenzen in der verschiedenartigen Darstellung des wässerigen Auszuges der Superphosphate begründet sein.

Unsere Aufgabe war es daher, vergleichende Untersuchungen mit allen zur Zeit gebräuchlichen Gewinnungsmethoden des wässerigen Auszugs anzustellen, um uns ein sicheres Urtheil über die Brauchbarkeit und Zweckmäfsigkeit der einzelnen Methoden bilden zu können.

Die bis jetzt überall als mafsgebend betrachtete und so ziemlich allgemein angewandte, auf der Magdeburger Conferenz vereinbarte Methode der Extraction wird folgendermafsen ausgeführt.

20 Grm. Superphosphat werden in einer Reibschale mit Wasser angerührt, die Klümpchen ohne zu starkes Aufdrücken zertheilt und dann in einen Literkolben gespült; sodann wird mit so viel Wasser übergossen, dafs sich die Flüssigkeit noch bequem schütteln läfst und nun eine Zeit lang digerirt. Bei Superphosphaten mit geringem Eisen- und Thonerdegehalt beträgt die Digestionszeit zwei Stunden; eisenoxyd- und thonerdereiche Superphosphate hingegen werden nach sorgfältigem Umschütteln sofort abfiltrirt.

Gegen diese Methode wurden nun in neuester Zeit vielfache Bedenken laut.

Einerseits bezeichnete man die Zeitdauer der Digestion für viele Fälle als eine zu lange, andererseits zog man die Zweckmäſsigkeit der Art der Extraction überhaupt in Frage. Es wurde nämlich vorgeschlagen, aus später zu erörternden Gründen die Extraction nicht mehr im Literkolben vorzunehmen, sondern die Phosphorsäure durch Auslaugen auf dem Saugfilter mittelst der Bunsen'schen Wasserluftpumpe zu extrahiren.

Man glaubte auch die zur Extraction angewandte Wassermenge für manche Fälle als unzureichend annehmen zu müssen.

Um die Berechtigung dieser verschiedenen Einwürfe zu prüfen, stellten wir vergleichende Untersuchungen nach drei Richtungen an, nämlich :

A. Versuche über die zur vollständigen Extraction der im Wasser löslichen Phosphorsäure nothwendige Digestionszeit;

B. über die Extraction durch Auslaugung auf dem Filter mittelst der Bunsen'schen Wasserluftpumpe;

C. über die zur vollständigen Extraction nöthige Wassermenge.

Als Untersuchungsmaterial diente uns einerseits Superphosphat mit geringem, andererseits mit höherem Eisenoxyd- und Thonerdegehalt aus verschiedenen Fabriken. Die Phosphorsäure wurde theils nach der Molybdänmethode, theils durch Titriren mit Uranacetatlösung bestimmt und zwar wurden zu jeder Versuchsreihe, mit Ausnahme der ersten, zwei Lösungen bereitet und jede dieser Lösungen von einem anderen Analytiker untersucht, so daſs die Zahlen Mittelwerthe aus je zwei Untersuchungen repräsentiren.

Die Resultate der angestellten Versuche sowie unsere Ansichten über die erwähnten Streitfragen legen wir in Nachfolgendem nieder.

A. *Ueber die zur vollständigen Extraction der in Wasser löslichen Phosphorsäure nothwendige Digestionszeit.*

Wie oben bereits angedeutet, wurde von verschiedenen Seiten die bis jetzt überall übliche Digestionszeit von 2 Stunden für zu lang gehalten.

Abesser, Jani und Märcker*) nahmen bereits zur Klärung dieser Frage eine Reihe von Untersuchungen vor und stellten, gestützt auf die Resultate derselben, die Behauptung auf, zur vollständigen Extraction der in Wasser löslichen Phosphorsäure sei eine Digestionszeit von einigen Minuten vollständig genügend. Eine längere Digestionszeit bezeichnen sie als in vielen Fällen geradezu fehlerhaft, indem sie sagen: „Längeres Stehen des Superphosphats mit Wasser schliefst Veränderungen im Gehalte an Phosphorsäure nicht aus.“ Diesen Satz begründen sie damit, dafs bei längerem Digeriren einerseits mehr Phosphorsäure in Lösung gehen könne, als ursprünglich lösliche Phosphorsäure im Superphosphat enthalten war, indem die im Präparate vom Aufschliefsen noch vorhandene freie Schwefelsäure möglicherweise unaufgeschlossen gebliebene Klümpchen nachträglich aufschliefse, andererseits aber, dafs auch weniger Phosphorsäure in der Lösung enthalten sein könne, als ursprünglich im Superphosphate, indem ein Gehalt an Eisenoxyd und Thonerde ein Unlöslichwerden von löslich gewesener Phosphorsäure durch Bildung von Ferricum-, beziehungsweise Aluminiumphosphat, also eine Abnahme des Gehalts an löslicher Phosphorsäure verursache. Auch wäre es möglich, dafs durch längere Digestion ein Zurückgehen, das heifst Unlöslichwerden von löslicher Phosphorsäure durch Umsetzung von löslichem Mono-

*) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie 12, 239.

calciumphosphat in unlösliches Dicalciumphosphat zu befürchten wäre.

In wie weit diese Momente von Einflufs auf die Genauigkeit der Phosphorsäurebestimmungen sind und wie weit sie Berücksichtigung finden müssen, werden die Resultate der von uns angestellten neun Versuchsreihen ergeben.

Bei Ausführung dieser Versuche verfuhren wir in folgender Weise :

20 Grm. Superphosphat wurden mit 1 Liter Wasser extrahirt und zwar betrug die Digestionszeit

in Methode I : 2 Stunden; in Methode III : 10 Minuten

" " II : $^1/_2$ " " " IV : 5 ".

Nach beendigter Digestionszeit wurde genau bis zur Marke aufgefüllt und von der Lösung 50 CC. zur Bestimmung verwandt.

Wir bemerken hier, dafs gegen ein weiteres Aufschliefsen von unlöslicher Phosphorsäure durch noch vorhandene freie Schwefelsäure die nöthigen Vorsichtsmafsregeln getroffen und starkes Zerdrücken in Wasser gänzlich vermieden wurde.

Die zur Ausführung der ersten sechs Versuchsreihen dienenden Superphosphate waren solche mit geringem Eisenoxyd- und Thonerdegehalt, die zu den letzten drei dienenden solche mit höherem Gehalt an Eisenoxyd und Thonerde.

Die Resultate dieser neun Versuchsreihen sind nun zusammengestellt in den folgenden Tabellen :

A. Superphosphate mit geringem Eisenoxyd- und Thonerdegehalt.

Reihe 1. Superphosphat I aus Heufeld :

	a) mit Molybdän bestimmt :	b) mit Uran titrirt :
2 St. dig.	20,52	20,57 pC. P_2O_5.
$^1/_2$ St. "	20,46	20,45 " "
10 Min. "	20,43	20,36 " "
5 " "	—	20,25 " "

Reihe 2. Knochenkohlesuperphosphat II aus Lehrberg:

	a) mit Molybdän bestimmt:	Mittel	b) mit Uran titrirt:	Mittel	
2 St. dig.	13,81 13,67	13,74	13,89 13,84	13,87	pC. P_2O_5
1/2 „ „	13,66 13,57	13,62	13,70 —	13,70	„ „
10 Min. „	13,62 13,62	13,62	— —	—	„ „
5 „ „	13,52 13,49	13,51	13,49 13,57	13,53	„ „

Reihe 3. Superphosphat I aus Heufeld:

mit Uran titrirt:

		Mittel	
2 St. dig.	19,36 19,21	19,285	pC. P_2O_5
1/2 „ „	19,29 19,21	19,25	„ „
10 Min. „	19,26 19,15	19,21	„ „
5 „ „	19,20 19,14	19,17	„ „

Reihe 4. Superphosphat II a aus Heufeld:

mit Uran titrirt:

		Mittel	
2 St. dig.	14,82 14,82	14,82	pC. P_2O_5
1/2 „ „	14,82 14,73	14,775	„ „
10 Min. „	14,72 14,64	14,68	„ „
5 „ „	14,66 14,54	14,60	„ „

Reihe 5. Superphosphat I aus Heufeld:

mit Uran titrirt:

		Mittel	
2 St. dig.	20,56 20,65	20,605	pC. P_2O_5

		Mittel
½ St. dig.	20,68 20,64	20,66 pC. P_2O_5
10 Min. „	20,52 20,63	20,575 „ „
5 „ „	20,31 20,53	20,42 „ „

Reihe 6. **Superphosphat I aus Heufeld :**

mit Uran titrirt :

		Mittel
2 St. dig.	19,84 19,95	19,895 pC. P_2O_5
½ „ „	19,76 19,88	19,82 „ „
10 Min. „	19,69 19,83	19,76 „ „
5 „ „	19,45 19,67	19,56 „ „

B. *Superphosphate mit gröfseren Eisenoxyd- und Thonerdegehalt.*

Reihe 7. **Lahnphosphoritsuperphosphat von Albert in Biebrich :**

mit Molybdän bestimmt :

		Mittel
2 St. dig.	7,52 7,64	7,58 pC. P_2O_5
½ „ „	7,42 7,46	7,44 „ „
10 Min. „	7,29 7,32	7,305 „ „
5 „ „	7,22 7,35	7,285 „ „

Reihe 8. **Phosphoritsuperphosphat aus Heufeld :**

mit Molybdän bestimmt :

		Mittel
2 St. dig.	10,97 10,93	10,95 pC. P_2O_5
½ „ „	10,78 10,66	10,72 „ „
5 Min. „	10,59 10,44	10,515 „ „

Reihe 9. Lahnphosphoritsuperphosphat von Zimmer in Mannheim :

mit Molybdän bestimmt :

		Mittel
2 St. dig.	10,65 10,62	10,635 pC. P_2O_5
5 Min. „	10,49 10,46	10,475 „ „

Zur besseren Beurtheilung der bei den einzelnen Methoden erhaltenen Resultate erscheint es zweckmäſsig, dieselben mit dem Resultat der als maſsgebend angenommenen Methode zu vergleichen. In nachfolgenden Tabellen haben wir daher die Resultate nach Methode II, III und IV mit denjenigen nach Methode I (zweistündige Digestion) vergleichend zusammengestellt :

Reihe	I (zweist. Digest.)	II (½ stünd. Digest.)	Differenz gegen I	III (10 Min. Dig.)	Differenz gegen I	IV (5 Min. Dig.)	Differenz gegen I
		A. Superphosphate mit geringem Eisen- und Thonerdegehalt.					
1 a	20,520	20,460	— 0,060	20,430	— 0,090	—	—
b	20,570	20,450	— 0,120	20,360	— 0,210	20,250	— 0,320
2 a	13,740	13,615	— 0,125	13,620	— 0,120	13,505	— 0,235
b	13,865	13,700	— 0,165	—	—	13,530	— 0,335
3	19,285	19,250	— 0,035	19,210	— 0,075	19,170	— 0,115
4	14,820	14,775	— 0,045	14,680	— 0,140	14,600	— 0,220
5	20,605	20,660	+ 0,055	20,575	— 0,030	20,420	— 0,185
6	19,895	19,820	— 0,075	19,760	— 0,135	19,560	— 0,335
		B. Superphosphate mit höherem Eisen- und Thonerdegehalt.					
7	7,580	7,440	— 0,140	7,305	— 0,275	7,285	— 0,295
8	10,950	10,720	— 0,230	—	—	10,515	— 0,435
9	10,635	—	—	—	—	10,475	— 0,160
Durchschnittsdifferenzen			— 0,094		— 0,1075		— 0,2396

Die erhaltenen Zahlen sprechen ganz entschieden dafür, daſs nicht im Geringsten eine Veranlassung besteht, die Digestionszeit abzukürzen. Die zweistündige Digestion liefert die zuverlässigsten und übereinstimmendsten Resultate sowohl bei den Superphosphaten mit geringem, als auch bei denen mit höherem Gehalt von Eisenoxyd und Thonerde.

In vielen Fällen dürfte allerdings eine $^1/_2$ stündige Digestion hinreichen. Nach der Tabelle beträgt bei unseren Resultaten die Differenz gegen die zweistündige Digestionsmethode im Durchschnitt nicht ganz — 0,1 pC. In mehreren Fällen wurden bei $^1/_2$ stündiger Digestion fast dieselben Resultate erhalten, wie bei zweistündiger; denn Differenzen wie — 0,035, — 0,045, + 0,055, — 0,06, — 0,075 kommen nicht in Betracht. Nur in einem einzigen Falle beträgt die Differenz etwas über 0,2 pC.

Die 10 und 5 Minuten lang dauernde Digestion giebt aber constant zu niedere Zahlen; in einem Falle beträgt der Minderbefund 0,435 pC., also fast $^1/_2$ pC.

Wir können deshalb nicht der Ansicht sein, dafs zweistündige Digestion ein Zurückgehen resp. Unlöslichwerden von löslicher Phosphorsäure durch Bildung von unlöslichem Dicalciumphosphat, Ferri- und Aluminiumphosphat in gröfserem Mafsstabe bewirke, als kürzere Digestionszeit.

Treten solche Umsetzungen ein, so geben sie nach unseren Resultaten schon im Anfang der Digestion vor sich und Superphosphate mit geringerem und gröfserem Eisenoxyd- und Thonerdegehalt verhalten sich in dieser Beziehung vollkommen analog.

In Berücksichtigung der Thatsache, dafs bei verkürzter Digestionsdauer fast immer weniger lösliche Phosphorsäure gefunden wird als bei zweistündiger Digestionszeit, mufs jener Einwurf, letztere veranlasse ein Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure, als vollkommen unberechtigt erscheinen.

B. *Ueber die Extraction der löslichen Phosphorsäure durch Auslaugen auf dem Filter mittelst der Bunsen'schen Wasserluftpumpe.*

Abesser, Jani und Märcker *) schlagen vor, die

*) Zeitschr. f. anal. Chemie 12, 278.

Extraction durch Auswaschen auf dem Filter mittelst der Bunsen'schen Wasserluftpumpe zu bewerkstelligen. Einige Zeit vorher hatten schon Fresenius, Luck und Neubauer *) zur Anwendung dieser Methode gerathen. Märcker u. s. w. sind der Ansicht, dafs so die Umsetzung von löslicher Phosphorsäure in unlösliches Phosphat vermieden und das verlässigste Resultat erhalten werde.

Dem ist gegenüber zu halten, dafs nach Angaben Erlenmeyer's **) unter diesen Umständen das lösliche Monocalciumphosphat sich theilweise in unlösliches Dicalciumphosphat und freie Phosphorsäure umsetzt. Erlenmeyer hält aus letzterem Grunde besagtes Extractionsverfahren nur dann für anwendbar, wenn die Superphosphate aufser Monocalciumphosphat noch so viel freie Phosphorsäure enthalten, dafs diese Zersetzung verhindert wird.

Wir stellten nun gleichzeitig mit den Untersuchungen über Digestionszeit vergleichende Untersuchungen in dieser Richtung an und extrahirten in neun Versuchsreihen die Phosphorsäure auf dem Saugfilter in der Weise, dafs wir 10 Grm. Superphosphat auf das Filter brachten und nun das Auslaugen mittelst der Bunsen'schen Wasserluftpumpe so lange fortsetzten, bis das ablaufende Waschwasser keine saure Reaction mehr zeigte. Das Volum des Filtrats wurde auf $^1/_2$ Liter gebracht und 50 CC. zur Bestimmung verwandt.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Resultate dieser Controlbestimmungen aufgeführt und zwar ist die zweistündige Digestionsmethode mit I, die Auswaschmethode mit II bezeichnet.

A. *Superphosphate mit geringem Eisen- und Thonerdegehalt.*

Reihe 1. Superphosphat I aus Heufeld :

---

*) Zeitschr. f. anal. Chemie 7, 304.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 9, 1839.

mit Molybdän bestimmt:

		Differenz
I	20,52	— 0,41 pC. P_2O_5.
II	20,11	

Reihe 2. Superphosphat II von Schneider in Lemberg:

a) mit Molybdän bestimmt:

		Mittel	Differenz
I	13,81	13,74	— 0,305 pC. P_2O_5
	13,67		
II	13,46	13,435	
	13,41		

b) mit Uran titrirt:

		Mittel	Differenz
I	13,89	13,865	— 0,265 pC. P_2O_5.
	13,84		
II	13,56	13,60	
	13,64		

Reihe 3. Superphosphat I aus Heufeld:

mit Uran titrirt:

		Mittel	Differenz
I	19,36	19,285	— 0,415 pC. P_2O_5.
	19,21		
II	18,82	18,87	
	18,92		

Reihe 4. Superphosphat II a aus Heufeld:

mit Uran titrirt:

		Mittel	Differenz
I	14,82	14,82	— 0,500 pC. P_2O_5.
	14,82		
II	14,43	14,32	
	14,21		

Reihe 5. Superphosphat I aus Heufeld:

mit Uran titrirt:

		Mittel	Differenz
I	20,56	20,605	— 0,065 pC. P_2O_5.
	20,65		
II	20,41	20,54	
	20,67		

Reihe 6. Superphosphat I aus Heufeld:

mit Uran titrirt:

		Mittel	Differenz
I	19,84	19,895	— 0,825 pC. P_2O_5.
	19,95		
II	18,99	19,07	
	19,15		

B. *Superphosphate mit gröfseren Eisen- und Thonerdegehalt.*

Reihe 7. Lahnphosphoritsuperphosphat von Albert in Biebrich:

mit Molybdän bestimmt:

		Mittel	Differenz
I	7,52	7,58	
	7,64		— 0,330 pC. P_2O_5.
II	7,30	7,25	
	7,20		

Reihe 8. Phosphoritsuperphosphat aus Heufeld:

mit Molybdän bestimmt:

		Mittel	Differenz
I	10,97	10,95	
	10,93		— 0,080 pC. P_2O_5.
II	10,87	10,87	
	10,87		

Reihe 9. Lahnphosphoritsuperphosphat von Zimmer in Mannheim:

mit Molybdän bestimmt:

		Mittel	Differenz
I	10,65	10,635	
	10,62		— 0,320 pC. P_2O_5.
II	10,36	10,315	
	10,27		

Durchschnittlich wurde also 0,3615 pC. P_2O_5 zu wenig bei dem Auswaschverfahren erhalten. Von 9 Fällen fanden wir bei letzterer Methode siebenmal nicht unerheblich zu wenig Phosphorsäure. Auch hier verhielten sich die eisen- und thonerdeärmeren und -reicheren Superphosphate so ziemlich gleich. Diese Methode kann nach unseren Zahlen Minderbefund bis nahezu 1 pC. veranlassen. Fragen wir nach der Ursache dieser Minderbefunde, so ist dieselbe, wie uns scheint, darin zu suchen, dafs die von Erlenmeyer angedeutete Umsetzung von Monocalciumphosphat in unlösliches Dicalciumphosphat und freie Phosphorsäure auf dem Saugfilter vor sich geht, da ja hier das Superphosphat immer nur mit einer verhältnifsmäfsig geringen Menge Wasser zusammengebracht wird.

Erlenmeyer's Bedenken gegen die Anwendung dieses Verfahrens erscheinen also vollkommen begründet.

Gerade das, was also Märcker durch dasselbe verhüten will, nämlich das Zurückgehen von löslicher Phosphorsäure, findet bei Anwendung dieses Verfahrens in gesteigertem Mafse statt. Es wird nun noch die Aufgabe weiterer Untersuchungen sein, zu erforschen, in welchen Fällen die Anwendung dieses Verfahrens nicht ausgeschlossen ist, denn auch wir erhielten zweimal (vgl. Reihe 5 und 8) übereinstimmende Resultate. Uns scheint hier jedenfalls der gröfsere oder geringere Gehalt an freier Säure mafsgebend zu sein. In dieser Ansicht bestärkt uns noch der Umstand, dafs Fresenius selbst zu seinen Controlversuchen ein Superphosphat untersuchte, das freie Phosphorsäure und zwar 5,85 pC. nach seiner Angabe enthielt. In diesem Fall war also ein Zurückgehen von löslicher Phosphorsäure beim Auswaschen auf dem Saugfilter ausgeschlossen. Würde Fresenius mehrere Superphosphate der vergleichenden Controluntersuchung unterworfen haben, namentlich auch solche ohne freie Säure, so wäre er sicher zu anderen Resultaten und in Folge dessen auch zu anderen Schlüssen gelangt.

Jedenfalls geht aus unseren Untersuchungen hervor, dafs die Behauptung, die Auswaschmethode müsse die richtigsten und zuverlässigsten Resultate geben, ganz und gar nicht stichhaltig sei und mufs aus diesem Grunde (abgesehen davon, dafs sie umständlich und zeitraubend ist) von derselben abgerathen werden. Das Verfahren der zweistündigen Digestion ist unter allen Umständen vorzuziehen.

Nebenbei müssen wir auch noch eines anderen Umstandes erwähnen, der uns nicht unwichtig erscheint.

Märcker u. s. w. sagen, zur vollständigen Extraction von 5 Grm. Superphosphat seien 125 CC. Wasser vollständig genügend; auch diese Angabe können wir nicht bestätigen. Zu

10 Grm. Superphosphat reichten nicht in einem einzigen Falle 250 CC. hin; meistens waren 400 CC. und noch darüber erforderlich.

C. *Ueber die zur vollständigen Extraction der löslichen Phosphorsäure nöthige Menge Wasser.*

Bisher war es allgemein üblich, zur Extraction der in Wasser löslichen Phosphorsäure auf 20 Grm. Superphosphat 1 Liter Wasser anzuwenden und es wurde diese Menge allseitig als genügend erachtet.

Nachdem aber Erlenmeyer, der bereits früher (a. a. O.) darauf hingewiesen hatte, dafs das in den Superphosphaten enthaltene Monocalciumphosphat in Wasser schwer löslich sei, kürzlich *) mittheilte, dafs dasselbe zu seiner Lösung 700 Th. Wasser bedürfe, erschien der Vorschlag berechtigt, zur Extraction so viel Wasser anzuwenden, dafs dessen Gewicht das 700 fache des im Superphosphat enthaltenen Monocalciumphosphats beträgt. Die Wassermenge müfste hiernach fast das 4 fache der bis jetzt angewandten Menge betragen. Bei Verwendung einer derartig grofsen Menge Wasser stünde also zu erwarten, dafs die Umsetzung von Monocalciumphosphat in Dicalciumphosphat und freie Phosphorsäure verhindert und mehr lösliche Phosphorsäure in den Superphosphaten gefunden würde.

Um uns darüber klar zu werden, ob es nöthig wäre, die Menge des Wassers zu vermehren, unternahmen wir auch in dieser Hinsicht vergleichende Untersuchungen und zwar in der Weise, dafs wir statt 20 Grm. Superphosphat (Meth. I) nur 5 Grm. (Meth. II) mit 1 Liter Wasser digerirten. Bei Meth. I wandten wir 50 CC. vom Filtrat an, während bei

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 9, 1839.

Meth. II zur Molybdänmethode 100 CC., zum Titriren 50 CC. in Anwendung kamen.

A. *Superphosphate mit geringem Eisen- und Thonerdegehalt.*

Reihe 1. Superphosphat aus Lehrberg :

a) mit Molybdän bestimmt :

		Differenz gegen I
I	20,52	+ 0,060 pC. P_2O_5
II	20,58	

b) mit Uran titrirt :

	Differenz gegen I
20,57	— 0,11 pC. P_2O_5.
20,46	

Reihe 2. Superphosphat II aus Lehrberg :

a) mit Molybdän bestimmt :

		Mittel	Differenz
I	13,81	13,74	+ 0,02 pC. P_2O_5.
	13,67		
II	13,80	13,76	
	13,72		

b) mit Uran titrirt :

	Mittel	Differenz
13,89	13,865	
13,84		
13,82	13,865	
13,91		

Reihe 3. Superphosphat I aus Heufeld :

mit Uran titrirt :

		Mittel	Differenz
I	19,36	19,285	+ 0,165 pC. P_2O_5.
	19,21		
II	19,41	19,45	
	19,49		

Reihe 4. Superphosphat II a aus Heufeld :

mit Uran titrirt :

		Mittel	Differenz
I	14,82	14,82	+ 0,145 pC. P_2O_5.
	14,82		
II	14,95	14,965	
	14,98		

Reihe 5. Superphosphat I aus Heufeld :

mit Uran titrirt :

		Mittel	Differenz
I	20,56	20,605	+ 0,170 pC. P_2O_5.
	20,65		
II	20,78	20,775	
	20,77		

Reihe 6. Superphosphat I aus Heufeld :

mit Uran titrirt :

		Mittel	Differenz
I	19,84 19,95	19,895	
			+ 0,175 pC. P_2O_5.
II	20,12 20,02	20,07	

Bei den Superphosphaten mit geringem Eisen- und Thonerdegehalt beträgt somit bei vermehrter Wassermenge der Mehrbefund an Phosphorsäure durchschnittlich + 0,078 pC.

B. *Superphosphate mit gröfserem Eisen- und Thonerdegehalt.*

Reihe 7. Lahnphosphoritsuperphosphat von Albert in Biebrich :

mit Molybdän bestimmt :

		Mittel	Differenz
I	7,52 7,64	7,58	
			+ 0,399 pC. P_2O_5.
II	7,808 8,05	7,979	

Reihe 9. Phosphoritsuperphosphat aus Heufeld :

mit Molybdän bestimmt :

		Mittel	Differenz
I	10,97 10,93	10,95	
			+ 0,115 pC. P_2O_5.
II	11,07 11,06	11,065	

Reihe 10. Lahnphosphoritsuperphosphat von Zimmer in Mannheim :

mit Molybdän bestimmt :

		Mittel	Differenz
I	10,65 10,62	10,635	
			+ 0,300 pC. P_2O_5.
II	10,87 11,00	10,935	

Bei den Superphosphaten mit gröfserem Eisen- und Thonerdegehalt betrug der Mehrbefund an Phosphorsäure also durchschnittlich + 0,2713.

Hier zeigt sich zum erstenmal eine Verschiedenheit bei beiden Klassen von Superphosphaten, indem bei denen mit gröfserem Eisen- und Thonerdegehalt die Vermehrung des Wassers einigen Einflufs hatte, in einem Falle wurde sogar 0,4 pC. mehr erhalten. Bei der anderen Klasse von Superphosphaten war der Einflufs ein sehr geringer; im Durchschnitt wurde nicht einmal 0,1 pC. mehr erhalten. Der Mehrgehalt an Phosphorsäure steht aber in keinem Verhältnifs zur mehr angewandten Menge Wasser; er scheint seinen Grund darin zu haben, dafs mehr Wasser das Zurückgehen von löslicher Phosphorsäure verhindert, weshalb er auch bei Superphosphaten mit gröfserem Eisen- und Thonerdegehalt etwas gröfser ist, weil diese ja eine gröfsere Neigung zum Zurückgehen besitzen *).

Diese Versuche haben also ergeben, dafs eine Vermehrung des Wasserquantums nicht absolut nothwendig erscheint, sondern dafs die bisher angewandte Wassermenge in den meisten Fällen vollständig genügen wird.

Wir bemerken noch nachträglich, dafs wir bei der Berechnung den Raum, der vom Ungelösten eingenommen wird, unberücksichtigt liefsen. Eigentlich wäre es nöthig, für diesen Raum bei der Berechnung eine Correction anzubringen. Nach einem von uns gemachten Versuche nimmt der unlösliche Rückstand bei Anwendung von 20 Grm. auf 1 Liter einen Raum von 4,9 CC. ein, bei 5 Grm. auf 1 Liter einen solchen von 1,3 CC. Die 20 und 5 Grm. Superphosphat sind also statt in 1000 in 995,1 CC., resp. 998,7 CC. gelöst. Beim

---

*) Betreffs der Anwendung des Titrirverfahrens bei Meth. II machen wir darauf aufmerksam, dafs, da die Lösung sehr verdünnt war, die Endreaction mit Blutlaugensalz bei Verwendung der Uranlösung von üblicher Concentration (1 CC. = 0,005 Grm. P_2O_5) nicht scharf eintrat. Dieser Uebelstand wurde dadurch behoben, dafs wir die Uranlösung mit gleichen Theilen Wasser verdünnten.

Theil A unserer Arbeit diese Correction anzubringen ist unnöthig, da bei allen hier verglichenen Methoden das gleiche Mengenverhältnifs von Superphosphat und Wasser zur Anwendung kam. Würde man diese Correction im zweiten und dritten Theil anbringen, so würde die Differenz im zweiten Theile etwas kleiner, im dritten Theile etwas gröfser werden; auf die Beurtheilung der verglichenen Methoden würde aber die Anbringung dieser Correctur keinen nennenswerthen (0,07 bis 0,1 pC.) Einflufs ausüben.

Aus unseren Gesammtresultaten können wir nun den Schlufs ziehen, dafs durchaus kein Grund besteht, von dem bis jetzt üblichen Verfahren der Extraction der Phosphorsäure aus den Superphosphaten (zweistündige Digestion) abzugehen.

II. Superphosphate aus chemisch reinem Material;

von *Ernst Wein.*

Die vorstehend mitgetheilten Untersuchungen haben zwar dargethan, welches Extrationsverfahren im Allgemeinen zu den richtigsten Resultaten bei Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure in den Superphosphaten führt, sie geben aber keine befriedigende Aufklärung über die Gründe, warum nach der einen oder anderen Methode bald mehr, bald weniger Phosphorsäure gefunden wird. Ich unternahm daher auf Anregung des Herrn Prof. Volhard in Erlangen noch vergleichende Untersuchungen mit Superphosphaten, welche ich aus chemisch reinem phosphorsauren Kalk selbst bereitete. Diese Untersuchungen erstrecken sich in gleicher Weise wie im ersten Theile auf die Digestionsdauer, die Methode des Auswaschens auf dem Saugfilter und endlich die zur vollständigen Extraction nöthige Wassermenge.

Das zu diesen Versuchen dienende Material wurde durch Behandlung von reinem dreibasisch-phosphorsauren Kalk mit verschiedenen Mengen Schwefelsäure dargestellt und zwar 1 Mol. $Ca_3P_2O_8$ mit 1, 2 und 3 Mol. H_2SO_4. Die Schwefelsäure war bis zur Concentration der Kammersäure (60 pC. H_2SO_4) verdünnt.

Bei Bereitung dieser drei Superphosphate wurde der dreibasisch-phosphorsaure Kalk mit der verdünnten (60 pC.) Schwefelsäure übergossen und zwar in dem Verhältnisse, dafs auf 100 Th. $Ca_3P_2O_8$ 31,61 Th. resp. 63,22 Th. resp. 94,83 Th. H_2SO_4 angewendet wurden. Die sich stark erhitzende Masse wurde mit einem Spatel tüchtig durcheinander gearbeitet, um eine gleichmäfsige Einwirkung zu ermöglichen, und nachdem sie vollständig erkaltet und erhärtet war, auf Filtrirpapier ausgebreitet und an der Luft getrocknet. Die trockene Substanz wurde pulverisirt und so zu den Controluntersuchungen verwendet.

Die Erhärtung dieser drei Superphosphate erfolgte in verschiedenen Zeiträumen je nach der Menge der angewandten Schwefelsäure. Beim Molecularverhältnifs 1 : 1 ($Ca_3P_2O_8 : H_2SO_4$) trat Erhärtung nach sehr kurzer Zeit, bei 1 : 2 nach zwei Stunden, bei 1 : 3 erst nach zwei Tagen ein. Die beiden ersteren stellten ein trockenes, leicht zu verreibendes Pulver dar, während letzteres in Folge eines beträchtlichen Gehaltes an freier Phosphorsäure feucht und schwierig zu verreiben war. Da das erstere Superphosphat (1 : 1) eine sehr geringe Menge in Wasser löslicher Phosphorsäure enthielt, so konnte es zu den Controluntersuchungen nicht verwendet werden.

Die beiden anderen Superphosphate, welche ich in der Folge mit A (1 $Ca_3P_2O_8$: 2 SO_4H_2) und B (1 $Ca_3P_2O_8$: 3 SO_4H_2) bezeichne, ergaben bei der Analyse folgende Phosphorsäuregehalte in 100 Th. :

Phosphorsäure	A	B
	löslich in Wasser,	
als Monocalciumphosphat	19,59	4,78
	löslich in citronensaurem Ammoniak,	
als Dicalciumphosphat	0,62	0,07
	unlöslich in H_2O und citronensaurem Ammoniak,	
als Tricalciumphosphat	1,70	Spuren
als *freie* Phosphorsäure	0,05	11,35
Gesammtmenge der in Wasser löslichen Phosphorsäure	19,64	16,18.

Diese beiden Superphosphate A und B, entsprechend hochprocentigen Superphosphaten, waren für meine Zwecke, für Untersuchungen über die Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure, zwar vollkommen brauchbar, da sie jedoch beide *freie* Phosphorsäure, B in beträchtlicher, A in sehr geringer Menge enthielten, so erschien es mir nöthig, auch noch ein von freier Säure vollkommen freies Superphosphat darzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde das feingepulverte Superphosphat A mit Aether extrahirt, die vom Aether befreite Masse getrocknet, wieder fein gepulvert, nochmals mit Aether erschöpft und das so lange fortgesetzt, bis jede Spur von freier Säure entfernt war. Auf diese Weise erhielt ich ein Product, bezeichnet mit *Superphosphat A* I, das Mono-, Di- und Tricalciumphosphat, aber keine freie Phosphorsäure enthielt. Mit den drei auf diese Weise dargestellten Superphosphaten führte ich meine Controluntersuchungen folgendermafsen aus :

I. 20 Grm. Superphosphat digerirte ich mit 1 Liter Wasser und zwar a) 2 Stunden lang, b) $^1/_2$ Stunde lang, c) 10 Minuten lang, d) 5 Minuten lang.

II. 10 Grm. extrahirte ich auf dem Saugfilter so lange mit Wasser, bis das ablaufende nicht mehr sauer reagirte; das Filtrat wurde bis zu $^1/_2$ Liter aufgefüllt.

III. 5 Grm. Superphosphat digerirte ich mit 1 Liter Wasser zwei Stunden lang.

Die Bestimmung der Phosphorsäure geschah in allen Fällen durch die Molybdänmethode. Zu jeder einzelnen Bestimmung wurden 50 CC. (= 1 Grm. Superphosphat) bei I und II, 100 CC. (= 0,5 Grm. Superphosphat) bei III angewendet.

In nachstehenden Tabellen sind die Resultate in der Weise angeführt, dafs bei I und III die Volumina des ungelösten Rückstandes unberücksichtigt blieben. In II war das klare Filtrat bis zu 1 Liter aufgefüllt worden.

Da es thatsächlich nicht ganz richtig ist, das Volumen des Rückstandes aufser Acht zu lassen, so habe ich unter der Rubrik „mit Anbringung der Correction" diejenigen Zahlen angegeben, welche sich ergeben, wenn man annimmt, dafs (siehe Schlufs des I. Theiles dieser Arbeit) das Ungelöste bei 20 Grm. auf 1 Liter den Raum von 4,9 CC., bei 5 Grm. auf 1 Liter 1,3 CC. einnimmt, dafs demnach die Lösung in 995,1 CC. resp. 998,7 CC. statt in 1000 CC. erfolgt ist.

Superphosphat A enthält $CaH_4P_2O_8$, $Ca_3P_2O_8$, $Ca_2H_2P_2O_8$ und sehr wenig freie P_2O_5.

Die bei I (Digestion im Literkolben) erhaltenen Filtrate blieben längere Zeit klar; zuerst entstand eine Trübung bei den durch fünf und zehn Minuten lange Digestion erhaltenen Lösungen, welche von Gypsausscheidung herrührte. Der durch Auswaschen auf dem Saugfilter gewonnene Extract trübte sich sehr rasch, noch während des Filtrirens; es hatte sich unlösliches Dicalciumphosphat abgeschieden, was darauf hinweist, dafs zu wenig Wasser die Zersetzung von Monocalciumphosphat bewirkt. Vor dem Auffüllen auf 1/2 Liter wurde das Ausgeschiedene durch Salpetersäure wieder gelöst.

I. 20 Grm. Superphosphat in 1 Liter	pC. P_2O_5	Differenz gegen a	„Mit Anbringung der Correction" pC. P_2O_5	Differenz gegen a
a)	19,64	—	19,55	—
b)	19,58	— 0,06	19,49	— 0,06
c)	19,39	— 0,25	19,30	— 0,25
d)	19,36	— 0,28	19,27	— 0,28.
II. 10 Grm. auf dem Saugfilter ausgewaschen *)	18,82	— 0,82	18,82	— 0,73.
III. 5 Grm. in 1 Liter, 2 Stunden digerirt	19,76	+ 0,12	19,74	+ 0,19.

Superphosphat B enthält $CaH_4P_2O_8$, $Ca_2H_2P_2O_8$ in sehr geringer Menge, $Ca_3P_2O_8$ in Spuren, freie P_2O_5 in grofser Menge. Die nach allen Methoden gewonnenen Extracte blieben vollständig klar.

I. 20 Grm. in 1 Liter	pC. P_2O_5	Differenz gegen a	„Mit Anbringung der Correction" pC. P_2O_5	Differenz gegen a
a)	16,13	—	16,05	—
b)	16,10	— 0,03	16,02	— 0,03
c)	16,10	— 0,03	16,02	— 0,03
d)	16,09	— 0,04	16,01	— 0,04.
II. 10 Grm. ausgewaschen auf dem Saugfilter **)	16,09	— 0,04	16,09	+ 0,04.
III. 5 Grm. in 1 Liter, 2 Stunden digerirt	16,06	— 0,07	16,04	— 0,01.

Superphosphat A I ist zusammengesetzt wie Superphosphat A, nur ist *keine freie* Säure vorhanden.

Die nach den verschiedenen Methoden gewonnenen Extracte verhielten sich folgendermafsen :

I. Die durch Digestion im Literkolben gewonnenen Extracte blieben einen Tag lang klar; dann trübten sie sich.

---

*) Bis zum Verschwinden der sauren Reaction waren 450 CC. Wasser nöthig.

**) Bis zum Verschwinden der sauren Reaction waren 260 CC. Wasser nöthig.

II. Der durch Auswaschen auf dem Saugfilter erhaltene Extract trübte sich sofort; schon die herabfallenden Tropfen opalisirten.

Nach Beendigung des Auswaschens wurde die Lösung durch Zusatz von Salpetersäure wieder geklärt.

III. Der in III gewonnene Extract blieb auch nach längerem Stehen vollkommen klar.

	pC. P_2O_5	Differenz gegen a	„Mit Anbringung der Correction" pC. P_2O_5	Differenz gegen a
I. 20 Grm. in 1 Liter				
a)	19,58	—	19,49	—
b)	19,46	— 0,12	19,37	— 0,12
c)	19,19	— 0,39	19,10	— 0,39
d)	19,17	— 0,41	19,08	— 0,41.
II. 10 Grm. auf dem Saugfilter ausgewaschen *)	18,46	— 1,12	18,46	— 1,03.
III. 5 Grm. in 1 Liter, 2 Stunden digerirt	19,89	+ 0,31	19,87	+ 0,38.

Die hier erhaltenen Resultate berechtigen zu folgenden Schlüssen:

1) Bei *Superphosphaten*, welche viel *freie Phosphorsäure* enthalten, reicht eine sehr kurze Digestionsdauer hin, um alle in Wasser lösliche Phosphorsäure in Lösung zu bringen. Eine Vermehrung des Wasserquantums erscheint hierbei unnöthig; es genügen 1000 CC. auf 20 Grm. Superphosphat. Die Auswaschmethode giebt hier vollständig richtige Resultate, obwohl sie wegen ihrer Umständlichkeit nicht zu empfehlen ist. (Siehe Superphosphat B.)

2) *Superphosphate*, welche *freie Phosphorsäure* nur in sehr geringer Menge enthalten, sollen *zwei Stunden lang* digerirt werden, wenn man sicher sein will, alle Phosphorsäure,

*) Bis zum Verschwinden der sauren Reaction waren 475 CC. Wasser erforderlich.

auch die letzten Antheile derselben, in Lösung zu bringen. Eine ½ stündige reicht zwar fast, doch aber nicht ganz aus, um alle Phosphorsäure zu lösen. Bei Superphosphat A wurde bei Anwendung derselben nur unbedeutend weniger Phosphorsäure in Lösung gebracht. Die Differenz betrug nur 0,03 pC. Dagegen erweist sich eine Digestionsdauer von zehn und fünf Minuten als viel zu kurz.

Die Auswaschmethode auf dem Saugfilter ist bei *Superphosphaten* mit *sehr wenig freier Phosphorsäure nicht anwendbar;* man erhält dabei Zahlen, die beträchtlich zu nieder ausfallen (was auch die vollständige Analyse des Superphosphates A bestätigt). Es wird der saure phosphorsaure Kalk hier ohne Zweifel in Dicalciumphosphat und freie Phosphorsäure umgesetzt. Die Ausscheidung des Dicalciumphosphats als feines krystallinisches Pulver erfolgt theilweise sichtbar im Filtrat, theilweise unsichtbar auf dem Filter, wofür deutlich der bedeutende Mindergehalt an Phosphorsäure, bei Superphosphat B — 0,82 (— 0,73 mit Correction), also fast 1 pC., spricht. Die zum Auswaschen nöthige Wassermenge ist eine sehr bedeutende, viel gröfser als sie von Märcker als für alle Fälle ausreichend angegeben wurde. Es erscheint nach diesen Ergebnissen unbegreiflich, wie man die Behauptung aufstellen kann, diese Methode müsse unter allen Umständen die zuverlässigsten Resultate geben, während sie gerade die unzuverlässigsten giebt.

Um feststellen zu können, ob die durch zweistündige Digestion von 20 Grm. Superphosphat im Liter erhaltene Phosphorsäuremenge auch wirklich die richtige sei, analysirte ich das Superphosphat A vollständig.

Das Resultat der Analyse war folgendes :

Gesammtphosphorsäure	21,96
Kalk	31,94
Schwefelsäure	30,95
Wasser	15,25
	100,10.

Die 21,96 Gesammtphosphorsäure vertheilen sich auf :

19,59	pC. P_2O_5 des Monocalciumphosphates (erhalten aus zweistündiger Digestion),
0,62	pC. P_2O_5 als Dicalciumphosphat,
1,70	„ „ „ Tricalciumphosphat,
0,05	„ freie P_2O_5
21,96.	

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung, welche mit der Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure nach der zweistündigen Digestionsmethode in Einklang steht :

Monocalciumphosphat	32,28	pC.
Dicalciumphosphat	1,19	„
Tricalciumphosphat	3,71	„
Freie Phosphorsäure	0,05	„
Calciumsulfat	52,65	„
Wasser	10,20	„
	100,08	„

3) *Superphosphate, welche keine Spur freier Phosphorsäure enthalten,* müssen ebenfalls *zwei Stunden lang mit einem Liter Wasser digerirt* werden, *eine Abkürzung der Digestionszeit* ergiebt *zu niedere Zahlen für Phosphorsäure.* Von der Auswaschmethode gilt das vorhin Gesagte bei diesen Superphosphaten in noch viel höherem Grade. Die Zersetzung geht bei Abwesenheit jeder Spur freier Säure noch viel rascher vor sich; meine Untersuchungen ergaben bei Anwendung des Saugfilters Minderbefunde, welche 1 pC. noch übersteigen. (Bei Superphosphat A I 1,12 pC., mit Correction 1,03.) Die Ausscheidung des Dicalciumphosphats erfolgt so rasch, dafs die herabfallenden Tropfen schon getrübt sind. Die Mindergehalte sind so beträchtlich, dafs es absolut fehlerhaft ist, diese Methode bei Superphosphaten anzuwenden, welche keine freie Säure enthalten.

Werden Superphosphate ohne freie Säure, welche neben Monocalciumphosphat noch Dicalciumphosphat enthalten, mit

mehr Wasser als gewöhnlich gebräuchlich, mit der vierfachen Menge, also 5 Grm. Superphosphat im Liter digerirt, so erhält man mehr Phosphorsäure als bei zweistündiger Digestion von 20 Grm. Superphosphat in 1 Liter Wasser. Diese Vermehrung der Phosphorsäure scheint mir aber nicht davon herzurühren, dafs mehr Phosphorsäure des Monocalciumphosphats in Lösung geht, resp. dafs letzteres durch Vermehrung des Wasserquantums vor Zersetzung bewahrt bleibt, sondern davon, dafs Dicalciumphosphat gelöst wird. Ehe ich hierauf eingehe, möchte ich in Kürze auf eine kürzlich erschienene Arbeit von Wattenberg*) hinweisen, welche denselben Gegenstand, nämlich die Vermehrung der Wassermenge behandelt.

Wattenberg bereitete sich Mono-, Di- und Tricalciumphosphat selbst und stellte seine Versuche in der Weise an, dafs er ersteres allein und in Verbindung mit den beiden letzteren mit verschiedenen Wassermengen digerirte. Er erhielt bei seinen Controluntersuchungen ein von meinen Untersuchungen etwas abweichendes Resultat, nämlich dafs bei Gemengen von Mono- und Dicalciumphosphat eine Wasservermehrung keinen Einflufs auf die sich ergebende Phosphorsäuremenge äufsert, während ich bei meinen Arbeiten, wie oben ersichtlich, bei mehr Wasser eine kleine Menge Phosphorsäure mehr erhielt. Ich möchte hier einen Widerspruch in der Arbeit Wattenberg's constatiren, der mir nicht ohne Belang zu sein scheint.

Er führt nämlich unter den Eigenschaften des Dicalciumphosphats, welche durch ihn Bestätigung gefunden haben, diejenige auf, dafs Dicalciumphosphat etwas in Wasser löslich sei und zwar nach Angabe Birnbaum's **) 0,135 bis 0,132 Th. Salz in 1 Liter Wasser. Er scheint also diese Löslichkeit

*) Journal für Landwirthschaft 1879, S. 27 bis 52.

**) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1858, 501.

keineswegs anzuzweifeln. Gleichwohl erhält er bei Untersuchungen des Gemenges von Mono- und Dicalciumphosphat, 1,125 Grm. $CaH_4P_2O_8$, 0,125 Grm. $Ca_2H_2P_2O_8$ in 1 Liter Wasser nur so viel Phosphorsäure, als sich für Phosphorsäure des Monocalciumphosphats berechnet, damit sagt er also, es sei gar kein Dicalciumphosphat gelöst worden.

Das von Wattenberg selbst dargestellte Salz scheint mir nicht ganz frei von freier Säure gewesen zu sein, wie seine Analyse desselben auch bestätigt. Er erhielt nämlich 56,70 pC. P_2O_5, während die Formel 56,35 pC. P_2O_5 verlangt, also 0,35 pC. P_2O_5 mehr.

Es ist demnach wahrscheinlich, dafs die Krystalle in der eingeschlossenen Mutterlauge noch freie Säure enthalten haben, welche der Aether nicht entfernen konnte. Da ich kürzlich selbst Monocalciumphosphat darstellte, so weifs ich, dafs ein blofses Abwaschen der Krystalle mit Aether nicht genügt, ich mufste den Krystallbrei in einer Reibschale mehrere Male mit Aether verreiben. Nur auf diese Weise gelang es mir unter Anwendung sehr grofser Mengen Aether ein säurefreies Präparat zu erhalten.

Wattenberg ist zwar der Ansicht, dafs wenn sein Präparat vielleicht auch noch freie Säure enthalten hat, diese ohne Einflufs auf das Resultat geblieben sei, da ja die freie Säure sonst bei Untersuchung des Gemenges von Mono- und Tricalciumphosphat letzteres zu Dicalciumphosphat hätte absättigen müssen. Es scheint mir jedoch sehr fraglich, ob die Phosphorsäure in so grofser Verdünnung Tricalciumphosphat zersetzt.

Um wieder auf die Ursachen des Mehrbefundes an Phosphorsäure bei Extraction der Superphosphate A I und A mit mehr Wasser zurückzukommen, so bin ich wie gesagt der Ueberzeugung, dafs dieses der Auflösung von etwas Dicalciumphosphat zuzuschreiben ist. Diese meine Ansicht wird

bestätigt durch die vollständige Analyse des Superphosphats A. Der bei Anwendung der Digestionsmethode I a (20 Grm. auf 1 Liter Wasser zwei Stunden digerirt) sich ergebende Procentgehalt an Phosphorsäure steht im Einklang mit der ganzen Analyse. Die bei mehr Wasser erhaltene gröfsere Menge in Wasser löslicher Phosphorsäure mufs mithin von gelöstem Dicalciumphosphat herrühren.

Die nach Erlenmeyer*) durch weniger Wasser veranlafste Zersetzung des Monocalciumphosphats erfolgt in so geringem Mafse, dafs sie keinen Einflufs auf das Resultat der Analyse ausübt.

Eine Vermehrung des Wasserquantums erscheint mir nach diesen Ergebnissen und Erwägungen nicht zweckdienlich.

Es geht aus allen Arbeiten, welche in letzterer Zeit über diesen Gegenstand veröffentlicht worden sind, hervor, dafs es nicht möglich ist, die Phosphorsäure des Monocalciumphosphats allein zu lösen; es werden immer auch gröfsere oder kleinere Mengen von freier Phosphorsäure und Dicalciumphosphat in Lösung gehen.

Man ist also bei Superphosphatuntersuchungen unbedingt darauf angewiesen, nach einer vereinbarten einheitlichen Methode zu arbeiten und man darf von dieser nicht abgehen, bis die Allgemeinheit sich nicht dafür entschieden hat, dafs eine neue *wirklich bessere* Methode an Stelle der anderen anzuwenden sei. Einseitiges Vorgehen wird nur dazu führen, die Agriculturchemiker beim landwirthschaftlichen Publikum in Mifscredit zu bringen.

Ich schlage vor, die bis jetzt gebräuchliche Methode der zweistündigen Digestion von 20 Grm. Superphosphat in 1 Liter

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft II, 1869.

Wasser beizubehalten, da sie wirklich die besten Resultate giebt.

In kürzester Zeit werde ich Gelegenheit haben, über den Einflufs von Eisenoxyd und Thonerde in Superphosphaten auf die Genauigkeit der Phosphorsäurebestimmung zu berichten.

München, im April 1879.

Zur Scheidung und Bestimmung des Mangans;

von *J. Volhard.*

Titrirung des Mangans mit Permanganat.

Manganoxydulsalze geben bekanntlich mit Permanganat einen Niederschlag, welcher das Mangan sowohl aus dem Oxydulsalz als auch aus dem Permanganat enthält; seine Zusammensetzung wird von verschiedenen Forschern verschieden angegeben. Fromherz *), der diese Reaction zuerst beschreibt, hält den Niederschlag für Oxyd. Nach Gorgeu **) hat er die Zusammensetzung $5 (MnO_2) + MnO$ und verwandelt er sich durch Digestion mit Permanganatlösung in Hyperoxyd. Aus einer neutralen und sehr verdünnten Lösung von Manganosulfat bei etwa 80° C. soll nach Guyard ***) alles Mangan entsprechend der Gleichung :

$$3\,MnO\,.\,SO_3 + K_2O.Mn_2O_7 = K_2O.SO_3 + 2\,SO_3 + (MnO)_3Mn_2O_7$$

als Manganoxydulpermanganat im gewässerten Zustand von der Zusammensetzung $MnO_2 . H_2O$ niederfallen, und Guyard

---

*) Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., **2**, 642.

) Ann. chim. phys. [3] **66, 160.

***) Bulletin de la soc. chim. de Paris [2] **1**, 88.

gründet hierauf ein Verfahren zur Titrirung des Mangans, von welchem er selbst sagt, es sei „rapide et exacte“ : Der sehr verdünnten neutralen oder nahezu neutralisirten Lösung des Mangansalzes, welche bis nahe zum Sieden erhitzt ist, wird eine titrirte Lösung von Permanganat allmälig zugesetzt, bis das Stehenbleiben der Rosafarbe einen minimalen Ueberschufs von Permanganat anzeigt. Guyard giebt keinerlei Zahlenbelege für die Genauigkeit des Verfahrens, seine Angaben wurden aber bestätigt durch Habich *), der den Vorschlag Guyard's im Fresenius'schen Laboratorium einer experimentellen Prüfung unterwarf. Ganz neuerdings ist das gleiche Verfahren zur Bestimmung des Mangans wiederum von Morawski und Stingl **) empfohlen worden. Nach den Angaben der beiden Letztgenannten wäre der durch Permanganat in einer neutralen Lösung von Manganchlorür erzeugte Niederschlag eine hydratische Verbindung von Manganhyperoxyd mit Kali, für welche sie die Formel $Mn_4KH_8O_{10}$ aufstellen.

Ich habe gefunden, dafs mit dem Guyard'schen Titrirverfahren nur ungenaue Resultate erhalten werden, weil seine Grundlage nicht richtig ist; das nach Guyard erhaltene Hyperoxyd enthält nämlich immer Manganoxydul und zwar je nach den Umständen wechselnde Mengen. Indem ich die Bedingungen ermittelte, unter welchen constant eine von niederen Oxyden des Mangans vollkommen freie Hyperoxydverbindung gefällt wird, ist es mir jedoch gelungen, jenes Titrirverfahren durch eine kleine Modification vollkommen brauchbar und verlässig zu machen.

Wenn man Permanganatlösung in die verdünnte heifse Lösung eines neutralen Manganoxydulsalzes, Sulfat oder Chlo-

*) Zeitschrift für analytische Chemie **3**, 474.

) Journal für praktische Chemie [2] **18, 96.

rür, eintropft, so entsteht ein erst gelbbrauner, danach brauner Niederschlag, der bei kräftigem Schütteln oder Rühren in der Regel zu grofsen braunen Flocken zusammengeht und sich rasch zu Boden setzt. Die Flüssigkeit wird klar und, so lange noch Manganoxydul in Lösung ist, farblos. Diese Scheidung des Niederschlags von der Flüssigkeit erfolgt um so leichter, je mehr man sich bei fortgesetztem Eintröpfeln von Permanganatlösung dem Punkt der völligen Ausfällung des Mangans nähert. Zuletzt zeigt die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit deutlich die Rosafarbe des Permanganats. Läfst man jetzt die Mischung ruhig stehen, so erhält sich die Rosafärbung für einige Zeit; es dauert 10 Minuten oder 1/4 Stunde, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Schüttelt man tüchtig um, so verschwindet die Farbe in einigen Secunden; ein weiterer Tropfen Permanganatlösung bringt die Rosafarbe wieder hervor und beim Schütteln verschwindet sie aufs Neue; auch beim Digeriren in gelinder Wärme tritt nach einigen Minuten Entfärbung ein. Wenn man fortfährt, tropfenweise Permanganatlösung zuzusetzen und anhaltend zu schütteln, so kann man die Rosafärbung noch einigemal zum Verschwinden bringen, die Flüssigkeit entfärbt sich aber nicht mehr vollständig, sondern behält einen bräunlichen Farbenton, welcher allmälig stärker wird und in Braunroth übergeht; es ist dasselbe Braunroth, welches man gelegentlich beobachtet, wenn beim Titriren von Oxalsäure mit Permanganat nicht genügend Säure zugesetzt wurde. Die nunmehr undurchsichtige Flüssigkeit klärt sich auch bei längerem Stehen und beim Erwärmen nicht mehr; es ist daher unmöglich zu sehen, ob die Farbe der Flüssigkeit angehört oder dem suspendirten Niederschlag; man kann jetzt einen grofsen Ueberschufs von Permanganatlösung zugeben, ohne dafs die Permanganatfarbe deutlich hervorträte. Ein entschiedenes Ende der Titrirung, d. h. das bestimmte,

deutliche Hervortreten und Stehenbleiben der Rosafarbe des Permanganats ist so in keiner Weise zu erreichen.

Setzt man nur so lange Permanganatlösung zu, bis die Flüssigkeit nach mehrmaligem Umschwenken deutlich rosa gefärbt ist und ihre Farbe bei ruhigem Stehen 5 bis 10 Minuten lang behält, so braucht man erheblich weniger Permanganat als zur Ausfällung des Mangans nöthig wäre, wenn dasselbe vollständig als Hyperoxyd niederfiele. Wird der so erhaltene Niederschlag abfiltrirt und mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure erwärmt, so nehmen diese Manganoxydul aus demselben auf.

Wenn man die Mangansalzlösung vor dem Zusatz des Permanganats mit einigen Tropfen Salpetersäure sauer macht, so braucht man bis zum Eintritt der rothen Färbung etwas mehr Permanganat als bei Anwendung einer neutralen Lösung, aber immer noch nicht die für Bildung von Hyperoxyd berechnete Menge. Der Niederschlag erweist sich auch hier oxydulhaltig, die Rosafarbe bleibt nicht stehen und der Endverlauf ist ganz der nämliche wie bei der neutralen Lösung, was eigentlich selbstverständlich ist, da ja aus dem neutralen Salz bei der Reaction zwei Drittel der Säure frei wird.

Diefs ist der Verlauf der Oxydation eines *reinen* Mangansalzes; es liegt auf der Hand, dafs derselbe bei seinem unbestimmten Ausgang für eine *genaue* Titrirung sich nicht eignet. Günstiger gestaltet sich das Ende der Reaction, wenn neben Manganoxydul andere nicht oxydirbare Metalloxyde vorhanden sind.

Wird die Mangansalzlösung mit etwas Kalk-, Magnesia-, Baryt- oder Zinksalz versetzt und dann in der Wärme allmälig mit Permanganat gefällt, so tritt zuletzt *deutlich* und *bleibend* die Farbe der Uebermangansäure hervor; der Hyperoxydniederschlag scheidet sich noch leichter von der Flüssigkeit, letztere wird nach mehrmaligem Umschwenken rasch

wieder völlig wasserklar, so dafs man die Schlufsfärbung fast ebenso scharf und sicher erkennt wie bei der Titrirung von Eisenoxydul mit Permanganat und wenn endlich die Flüssigkeit nach öfterem Umschütteln einmal rosa geblieben ist, so behält sie die Farbe auch bei mehrtägigem Stehen, bei anhaltendem Schütteln oder bei längerer Digestion in gelinder Wärme. Man kann die Mischung eine halbe Stunde lang dem Sieden nahe erhalten, ohne dafs die Farbe verschwindet; Kochen ist dabei zu vermeiden, denn beim Kochen verliert der Niederschlag seinen flockigen Zusammenhang und vertheilt sich der Art in der Flüssigkeit, dafs deren Farbe nicht mehr zu unterscheiden ist.

Man kommt also hier — wenn die Mangansalzlösung andere Metallsalze enthält — zu einem vollkommen sicheren und unverkennbaren Abschlufs der Oxydation, und dem entsprechen auch die Zahlenresultate; man braucht ganz genau die unter Voraussetzung der Fällung von Hyperoxyd gemäfs der Gleichung



$$3\,MnO + Mn_2O_7 = 5\,MnO_2$$

berechnete Menge von Permanganat.

Bezüglich des Permanganatverbrauchs ist es hierbei gleichgültig, ob die Lösung des Mangansalzes neutral oder angesäuert war.

Ebenso wie die genannten wirken die Salze aller stark basischen Metalloxyde, sofern letztere nicht selbst schon oxydirt werden; nur die Salze der Alkalien machen eine Ausnahme. Bei Gegenwart einer genügenden Menge von Alkalisalz gelingt es zwar auch die Titrirung zu Ende zu führen, und der Permanganatverbrauch ist gleich dem für Hyperoxydfällung berechneten, aber gegen Ende geht die Entfärbung mit äufserster Langsamkeit und nur bei anhaltendem Schütteln oder längerer Digestion in der Wärme vor sich; der Verlauf ist der nämliche wie ohne Alkalisalz, nur mit dem Unterschied

dafs der Niederschlag sich immer wieder absetzt und die Flüssigkeit klar wird.

Der durch Permanganat bei Gegenwart der genannten Metallsalze erzeugte Niederschlag enthält Manganhyperoxyd in chemischer Verbindung mit der Basis des zugesetzten Salzes, ferner Wasser und kleine Mengen Kali, welche durch Wasser nicht ausgewaschen werden. Er bildet voluminöse Flocken von brauner Farbe, je nach der Natur des begleitenden Metalloxyds heller oder dunkler, mehr ins Rothe oder mehr ins Schwarze übergehend. Kupferoxydhaltiges Hyperoxyd ist dunkelbraunschwarz; zinkoxydhaltiges aus Sulfatlösung gefällt ist rothbraun, aus Chloridlösung dagegen fast fuchsroth. Verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure entziehen dem Hyperoxyd die begleitenden Metalloxyde selbst in der Wärme nicht vollständig und nicht ohne dafs Spuren von Manganoxydul mit in Lösung gingen.

Die vorbeschriebenen Erscheinungen sind leicht verständlich aus der bekannten Natur des Manganhyperoxydhydrats. Man weifs, dafs dieser Körper die Eigenschaften eines sauren Salzes oder einer Säure hat; einer Säure, welche zwar, wie es scheint, Verbindungen in sehr wechselnden Verhältnissen bildet, auch ihrer Unlöslichkeit wegen sich nicht sofort als starke Säure zu erkennen giebt, welche aber aus Sulfaten und Chloriden Schwefelsäure oder Salzsäure frei macht, indem sie sich mit den Basen dieser Salze verbindet. Die Alkalisalze des Hyperoxyds in Berührung mit den Salzen von Schwermetallen erleiden doppelte Zersetzung, indem sie das Leichtmetall gegen Schwermetall austauschen. Der Säurecharakter ist in der That so unverkennbar, dafs Gorgeu *),

*) a. a. O.; vgl. auch Weldon, Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1869, 1031; f. 1874, 1098; Moniteur scientifique [3] 4, 897; Gorgeu, Jahresbericht für Chemie u. s. w. f. 1877, 253.

der zuerst auf dieses Verhalten aufmerksam machte, das Manganhyperoxyd als *acide manganeux* bezeichnet. Scheidet sich nun das Hyperoxyd in der Lösung eines Manganoxydulsalzes ab, so verbindet es sich mit Manganoxydul. Aus der reinen neutralen Lösung des Mangansalzes fällt daher immer ein Hyperoxyd, welches Manganoxydul enthält; dieses Oxydul wird aber, weil unlöslich, durch Permanganat nur sehr langsam oxydirt, wobei das aus dem äufserst verdünnten Permanganat entstehende Hyperoxyd so fein zertheilt auftritt, dafs es sich nicht mehr von der Flüssigkeit scheidet. Schon Gorgeu (a. a. O.) macht auf diesen Zustand äufserster Zertheilung des Hyperoxyds aufmerksam; die Gelegenheit denselben zu beobachten bietet sich jedem, der gefälltes Hyperoxyd mit reinem Wasser durch Decantiren auszuwaschen versucht. Ein Zusatz von Alkalisalzen bewirkt, dafs der Niederschlag sich von der Flüssigkeit scheidet, wie diefs ja auch bei vielen anderen feinpulverigen Körpern, z. B. beim Berlinerblau der Fall ist. Bei Gegenwart einer genügenden Menge von Alkalisalz läfst sich daher das Ende der zuletzt äufserst langsam verlaufenden Oxydation an der Farbe der Flüssigkeit erkennen, was ohne diesen Zusatz nicht möglich ist, weil das Hyperoxyd suspendirt bleibt.

Durch Säuren wird dem Mangansalz des Hyperoxyds Manganoxydul entzogen; hierauf beruht die Darstellung des Hyperoxydhydrats nach Berthier *). Das Ansäuern der Mangansalzlösung erschwert daher das Mitfallen von Oxydul und steigert dadurch den Verbrauch an Permanganat. Um jedoch das Hyperoxydhydrat ganz frei von Oxydul zu erhalten, mufs man dasselbe mehrfach wiederholt mit einer wenigstens 10 procentigen Salpetersäure auskochen; es ist daher nicht zu verwundern, dafs sich bei der Titrirung mit Permanganat

*) Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., 2, 634.

die Menge der Säure nicht genügend steigern läfst, um das Mitfallen von Oxydul ganz zu verhindern.

Bietet man dagegen dem niederfallenden Hyperoxydhydrat eine andere Basis dar, mit welcher es ein Salz bilden kann, so tritt diese an die Stelle des Manganoxyduls, der Niederschlag fällt frei von Manganoxydul und enthält dann Sauerstoff und Mangan, abgesehen vom Wasser und der mitfallenden Basis, genau in dem Verhältnifs, wie Hyperoxyd; die zur Ausfällung nöthige Menge Permanganat mufs daher auch der für Hyperoxyd berechneten genau gleich sein. In der gleichen Weise, durch Zusatz eines Zinksalzes, ist es Kefsler *) gelungen, bei der Ausfällung des Hyperoxyds aus essigsaurer Lösung mit Brom das Mitfallen von Oxydul zu verhüten. Die vollständige Oxydation des Manganoxyduls zu Hyperoxyd bei dem Weldon'schen Verfahren beruht auf der Bildung von Hyperoxydkalksalzen.

Durch diese kleine Modification, Zusatz eines anderen Salzes, dessen Bestandtheile durch Permanganat keine Oxydation erleiden, erhält die mafsanalytische Bestimmung des Mangans mit Permanganat einen solchen Grad von Genauigkeit und Verlässigkeit, dafs man sie ohne Bedenken als die beste aller Methoden zur Bestimmung des Mangans, mafs- wie gewichtsanalytischen, empfehlen kann; dabei ist sie einfach und rasch auszuführen, ich zweifle daher nicht dafs sie namentlich den technischen Chemikern in hohem Grade willkommen sein wird.

Das Verfahren werde ich weiter unten im Zusammenhang beschreiben. Vorerst mögen hier zum Beleg der Verlässigkeit meines Verfahrens einige mit demselben ausgeführte Bestimmungen des Mangans in Sulfat- und Chlorürlösungen von bekanntem Gehalt ihren Platz finden. Ich habe zugleich einige

*) Zeitschrift für analytische Chemie **18**, 4.

Titrirungen mit reinem Mangansalz ohne Zusatz anderer Salze (a, b, h, i) aufgeführt, um mein absprechendes Urtheil über das ursprüngliche Guyard'sche Verfahren zu begründen.

1 CC. Permanganat entspricht 0,00451 Grm. $MnSO_4$.

Angewendet 10 CC. Manganvitriollösung, enthaltend: 0,08775 Grm. $MnSO_4$.

	gebraucht Permanganat CC.	gefunden
a) neutral *ohne* Zusatz	1) 18,0	0,0812 Grm. $MnSO_4$
	2) 18,2	0,0821 "
b) mit 3 bis 4 Tropfen Salpetersäure (1,2 spec. Gewicht)	3) 18,4	0,0830 "
	4) 18,6	0,0839 "
	5) 18,3	0,0825 "
	6) 18,7	0,0843 "
	7) 18,2	0,0821 "
c) neutral, mit etwa 1 Grm. Zinkvitriol	8) 19,4	0,0875 "
	9) 19,4	0,0875 "
d) mit 3 bis 4 Tropfen Salpetersäure und 1 Grm. Zinkvitriol	10) 19,3	0,0870 "
	11) 19,4	0,0875 "
	12) 19,4	0,0875 "
e) mit 3 bis 4 Tropfen Salpetersäure und 0,8 bis 2,4 Grm. Bittersalz	13) 19,4	0,0875 "
	14) 19,4	0,0875 "
	15) 19,3	0,0870 "
	16) 19,4	0,0875 "
	17) 19,4	0,0875 "
f) mit 3 bis 4 Tropfen Salpetersäure und 2 bis 4 Grm. salpetersaurem Baryt	18) 19,4	0,0875 "
	19) 19,5	0,0879 "
	20) 19,5	0,0879 "

---

1 CC. Permanganatlösung entspricht 0,00444 Grm. $MnSO_4$.

Angewendet 10 CC. Manganvitriollösung, enthaltend: 0,09675 Grm. $MnSO_4$

	gebraucht Permanganat CC.	gefunden
g) mit 3 bis 4 Tropfen Salpetersäure und 3 bis 5 Grm. Salpeter	21) 21,7	0,0963 Grm. $MnSO_4$
	22) 21,6	0,0959 "
	23) 21,7	0,0963 "

---

1 CC. Permanganat entspricht 0,00376 Grm. $MnCl_2$.

Angewendet 10 CC. Manganchlorürlösung, enthaltend: 0,0678 Grm. $MnCl_2$

	gebraucht Permanganat CC.	gefunden
h) neutral ohne Zusatz	24) 16,7	0,0628 Grm. $MnCl_2$
	25) 16,8	0,0632 „
i) mit 3 bis 4 Tropfen Salpetersäure	26) 17,0	0,0640 „
	27) 17,0	0,0640 „
k) neutral mit 1 Grm. Zinkvitriol	28) 18,0	0,0677 „
	29) 17,9	0,0674 „
l) mit 3 bis 4 Tropfen Salpetersäure und 1 Grm. Zinkvitriol	30) 17,9	0,0674 „
	31) 17,9	0,0674 „

Titerstellung der Permanganatlösung.

Unter den seither zur Titerstellung der Permanganatlösung üblichen Mitteln ist keines, welches so ganz befriedigte. Am häufigsten wird, auf die Empfehlung des Altmeisters der Titrirkunst hin, das schwefelsaure Eisenoxydulammoniak, das „Eisendoppelsalz“ angewendet. Ich finde dafs die Zusammensetzung dieses Salzes keineswegs so verlässig ist, als man gewöhnlich annimmt. Ich habe wenigstens noch kein solches Salz unter Händen gehabt, das bei der Prüfung mit Schwefelcyankalium *) nicht eine sehr deutliche Oxydreaction gegeben

*) Wenn man mit Schwefelcyankalium kleine Mengen von Oxyd in einer Lösung von Eisenoxydulsalz entdecken will, so mufs man viel von dem Reagens zusetzen; mehrere Cubikcentimeter bewirken oft eine starke Röthung, wo man mit einem Tropfen Schwefelcyankaliumlösung keine Reaction wahrnahm, oder eine so geringe, dafs die Menge des Oxyds verschwindend klein schien; umgekehrt wird eine Spur gelösten Schwefelcyanmetalls durch viel Eisenoxydlösung sehr deutlich angezeigt, während mit einem Tropfen die Reaction ausblieb. Die Lösung des frisch geschmolzenen reinen Schwefelcyankaliums wird durch reine Salzsäure nicht im Mindesten geröthet; die Schwefelcyanammoniumlösung färbt sich dagegen mit Salzsäure in der Regel schwach röthlich.

hätte; namentlich das nach Mohr's Vorschrift durch gestörte Krystallisation erhaltene pulverige Salz gab mir immer einen zu hohen Titer der Permanganatlösung und nahm bei der Aufbewahrung allmälig an Reductionsvermögen ab. Diese Aenderung in der Zusammensetzung des Doppelsalzes kann sehr leicht übersehen werden, wenn sie zufällig gleichen oder nahezu gleichen Schritt hält mit der Abnahme des Oxydationsvermögens, welche bei der Permanganatlösung mit der Zeit einzutreten pflegt. Reiner und sehr viel beständiger als das pulverige Salz fand ich die gröfseren durchsichtigen Krystalle.

Die Titerstellung mit metallischem Eisen ist umständlich und ihr Resultat allzusehr von der Sorgfalt der Ausführung abhängig.

Oxalsäure und oxalsaure Salze, namentlich das oxalsaure Natron, das so leicht vollkommen rein und trocken erhalten werden kann, lassen bezüglich der Genauigkeit der Titerstellung Nichts zu wünschen übrig, sie haben jedoch mit den Eisenoxydulsalzen den Nachtheil gemein, dafs sie in verdünnter Lösung nicht beständig sind, daher für jede Titercontrole abgewogen werden müssen; aufserdem ist ihre Wirkung auf Permanganat eine sehr langsame.

Ich habe vor einiger Zeit *) die auf Silber eingestellte Lösung von Schwefelcyanammonium für die Titerstellung des Permanganats empfohlen, da ich bei einigen Versuchen sehr genau übereinstimmende Resultate bekommen hatte. Wiederholte Versuche haben mir gezeigt, dafs bei wechselnden Verhältnissen der Verdünnung, des Säurezusatzes, der Temperatur kleine Schwankungen in den zur Oxydation einer gegebenen Menge von Rhodanammonium nöthigen Permanganatmengen eintreten; das Rhodanammonium ist daher für den gedachten Zweck nicht zu brauchen.

---

*) Diese Annalen **190**, 60.

Titerstellung der Permanganatlösung mit reinem Mangansalz. — Es liegt nahe, den gleichen Körper, welcher mit der Permanganatlösung gemessen werden soll, auch zur Titerstellung zu verwenden, den Titer also auf ein reines Manganoxydulsalz zu stellen. Diefs bereitet man am raschesten aus Permanganat, das man in heifsem Wasser auflöst und durch Einleiten von schwefliger Säure oder durch Abdampfen mit reiner Salzsäure reducirt. Es ist nicht gut, die Reduction mittelst Weingeist und Säure zu bewirken, da das auf diese Weise erhaltene Salz, wenn man es nicht durch starke Glühhitze wieder nahezu völlig zersetzt, immer Reste von organischer Substanz zurückhält, welche bei der Titrirung in neutraler Lösung die Scheidung des Hyperoxydniederschlags von der Flüssigkeit verhindern. Das erhaltene Oxydulsalz wird, nachdem der Säureüberschufs durch Abdampfen gröfstentheils entfernt ist, mit kohlensaurem Ammoniak gefällt. Das niedergefallene Carbonat läfst man absitzen, wäscht es mit Wasser aus und löst es dann in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so dafs die Säure vollständig neutralisirt wird und ein kleiner Rest des Carbonats ungelöst zurückbleibt. Aus dem Gewicht des angewendeten Permanganats kennt man annähernd die Menge des erhaltenen Mangansalzes: man verdünnt mit Wasser soweit, dafs 1 Liter der Lösung etwa 4 bis 5 Grm. Mangan enthält. Genau bestimmt man ihren Gehalt wie sogleich angegeben werden wird. Zur Titerstellung der Permanganatlösung mit Hülfe dieser Lösungen verfährt man ganz so wie bei der Titrirung des Mangans mit Permanganat, welche man unten ausführlich beschrieben findet.

Bestimmung des Mangans als Sulfat. — Um den Gehalt der Lösung von *reinem* Mangansulfat genau zu bestimmen, wird ein mit der Pipette abgemessenes Volum in einer gewogenen Platinschale zur Trockne abgedampft und der Rückstand in der bedeckten Schale mehrere Stunden lang mäfsig

erhitzt; es hinterbleibt wasserfreies Sulfat ($MnSO_4$), dessen Gewicht nach genügendem Erhitzen vollkommen constant ist. Im Gegensatz zu den Angaben H. Rose's *) finde ich die Bestimmung des Mangans in der Form von Sulfat vollkommen verlässig; in den meisten Fällen scheint sie mir zugleich das einfachste Verfahren der Gewichtsbestimmung zu sein. Ich habe dieselbe vielfach angewendet und anwenden lassen; ein Beispiel möge als Beleg genügen.

20 CC. einer Lösung von Mangansulfat hinterliefsen nach dem Verdampfen und Entwässern **) 0,1635 Grm. $MnSO_4$; nach Zusatz von drei Tropfen destillirter Schwefelsäure und abermaligem dreistündigen Erhitzen 0,1635 Grm. $MnSO_4$; wiederholt zwei Stunden erhitzt 0,1638 Grm. $MnSO_4$; vier Tropfen Schwefelsäure und wiederum zweieinhalb Stunden erhitzt 0,1635 $MnSO_4$; nach abermals dreistündigem Erhiten 0,1635 $MnSO_4$.

Zur Gehaltsbestimmung einer Chlorürlösung verfährt man ganz in gleicher Weise, nur setzt man der Lösung vor dem Abdampfen etwas verdünnte reine Schwefelsäure zu.

Bestimmung des Mangans als Oxydoxydul. — Aus der Chlorürlösung läfst sich das Mangan übrigens auch sehr leicht in die Form von Oxydoxydul überführen. Sie wird zu diesem Zweck mit etwas reinem Quecksilberoxyd versetzt, abgedampft und geglüht; zuletzt mufs man im offenen Tiegel anhaltend und stark erhitzen, um Constanz des Gewichts zu erreichen.

40 CC. einer Lösung von Manganchlorür hinterliefsen nach dem Abdampfen mit Schwefelsäure 0,3250 Grm. $MnSO_4$, nach

*) Handbuch, 6. Aufl., ed. Finkener, Leipzig 1871, **2**, 76.

) Die Schale wurde auf einem Gasofen erhitzt; ich habe diesen Ofen Journal für praktische Chemie [2] **9, 18 beschrieben; Durchmesser des Flammenrings 5 CM.; 13 Flämmchen von 1½ bis 3 CM. Höhe, Spitze der Flammen 3 bis 4 CM. vom Boden der Schale entfernt. Mit einem Bunsen'schen Brenner gelingt es allerdings kaum, das Mangansulfat genügend zu erhitzen, ohne es theilweise zu zersetzen. Schlossermeister Christian, Erlangen, liefert jenen Gasofen zum Preis von 6 Mark.

dem Abdampfen mit Quecksilberoxyd und Glühen 0,1635 Grm. Mn_3O_4; aus 0,3250 Grm. $MnSO_4$ berechnet 0,1643 Grm. Mn_3O_4.

Reines Quecksilberoxyd, Darstellung, Anwendung in der Analyse. — Zur Darstellung des reinen Quecksilberoxyds wird käuflicher Sublimat mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes rothem Quecksilberoxyd innig zusammengerieben und im Sandbad aus einer Porcellanschale in einen Glastrichter sublimirt. Aus dieser Mischung sublimirt das Chlorid zwar etwas schwieriger als ohne Zusatz von Oxyd, man erhält es aber vollkommen rein. Da das Chlorid des Quecksilbers flüchtiger ist als die Chloride der verunreinigenden Metalle, so bleiben letztere als Oxyde im Rückstand. Aus der Lösung des so gereinigten Chlorids wird das Oxyd in bekannter Weise mit eisenfreier Natronlauge gefällt. Nach vollkommenem Auswaschen ist es so rein, dafs 4 bis 5 Grm. des trockenen Oxyds in einer gewogenen und blanken Platinschale calcinirt keinen durch die Wage oder das Auge bemerkbaren Rückstand hinterlassen.

Diefs reine Quecksilberoxyd läfst sich in der Analyse vielfach mit Vortheil anwenden. Fast alle Metalle hinterbleiben vollständig als Oxyde, wenn die Lösungen ihrer Chloride mit Quecksilberoxyd abgedampft und geglüht werden. 0,0495 Grm. Zinkoxyd in Salzsäure gelöst, bis nahe zur Trockne eingedampft, mit etwas Quecksilberoxyd versetzt, eingetrocknet und geglüht hinterliefsen 0,0495 Grm. Zinkoxyd; aus 0,0570 Grm. Wismuthoxyd wurden in gleicher Weise 0,0580 Grm., aus 0,0385 Grm. Eisenoxyd 0,0390 Grm. der betreffenden Oxyde erhalten.

Ich halte es für weniger umständlich, die gefällten Schwefelverbindungen von Zink, Kupfer, Mangan, Kobalt, Nickel, Eisen u. s. w. in Salzsäure oder Königswasser zu lösen und, wie angegeben, in Oxyde überzuführen, als dieselben im Rose-schen Tiegel zu behandeln oder nach der Wiederauflösung mit Alkalien zu fällen. Namentlich wenn, wie so häufig der Fall, ein Theil des Niederschlags an der Wand des

Fällungsgefäfses fest haftet, dürfte die Bestimmung mittelst Quecksilberoxyd eine wesentliche Beschleunigung und Vereinfachung der Arbeit herbeiführen.

Eisenoxyd und Thonerde werden aus der Lösung der Chloride, nicht der Sauerstoffsalze, durch Quecksilberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch und vollständig gefällt, frei von Alkalien, aber nicht von alkalischen Erden, wenn solche vorhanden sind.

Manganchlorür giebt mit Quecksilberoxyd in der Kälte erst nach längerem Stehen einen Niederschlag, beim Erwärmen tritt sofort Fällung ein und theilweise Reduction des Quecksilbersalzes zu Metall. Man kann Eisen und Mangan mittelst Quecksilberoxyd vollständig von einander scheiden. Die verdünnte möglichst neutrale Lösung, welche beide Metalle als Chloride, das Eisen als Ferrisalz enthält, wird mit einem Ueberschufs von aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd versetzt, rasch mit der Saugpumpe filtrirt, abgesaugt und einmal mit kaltem Wasser gewaschen. Der Niederschlag enthält noch Spuren von Mangan; man löst ihn daher auf dem Filter in heifser Salzsäure wieder auf, wäscht das Filter aus, verjagt aus der Lösung den Säureüberschufs durch Abdampfen im Wasserbad, fällt nach der Verdünnung nochmals mit Quecksilberoxyd, filtrirt mit der Pumpe rasch ab und wäscht mehrmals mit kaltem Wasser. Das Eisenoxyd ist jetzt vollkommen frei von Mangan, die Lösung frei von Eisen. Waren keine anderen durch Quecksilberoxyd fällbaren Oxyde zugegen, so kann man das Oxyd ohne Weiteres glühen, um sein Gewicht zu bestimmen. Die vereinigten Filtrate werden auf ein kleines Volum concentrirt, in eine Platinschale gebracht, nach Zusatz von etwas Quecksilberoxyd zur Trockne verdampft und geglüht; es hinterbleibt Oxydoxydul, welches, wenn etwas Schwefelsäure darüber abgeraucht wird, in Sulfat übergeht.

Jodometrische Titerstellung der Permanganatlösung. — Die Darstellung eines ganz reinen Mangansalzes sowie die Gehaltsbestimmung der Lösung sind umständliche Arbeiten; jede nichtflüchtige Verunreinigung des Mangansalzes läfst den Titer der damit gestellten Permanganatlösung höher erscheinen, als er in Wirklichkeit ist. Ich habe daher zur Titerstellung der Permanganatlösung ein anderes Verfahren vorgezogen, welches von einer vollkommen titerbeständigen Normalflüssigkeit ausgeht, bezüglich der Einfachheit und Raschheit der Ausführung nichts zu wünschen übrig läfst und dabei auch den weitestgehenden Anforderungen an Genauigkeit gerecht wird. Es ist diefs das jodometrische Verfahren.

Läfst man Permanganatlösung in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Jodkalium eintropfen, so wird augenblicklich das Jodäquivalent des wirksamen Sauerstoffs im Permanganat frei, vorausgesetzt dafs Jodkalium gegen Permanganat im Ueberschufs bleibt, was leicht daran zu erkennen ist, dafs die braune Lösung keine Spur von Jod fallen läfst. Das in Freiheit gesetzte Jod wird in bekannter Weise mit unterschwefligsaurem Natron (oder schwefliger Säure) titrirt. Diese Reductionsflüssigkeit ihrerseits mifst man mit einer Lösung von Kalidichromat, deren wirksamer Sauerstoff gleichfalls durch Eingiefsen in saure Jodkaliumlösung in sein Jodäquivalent umgesetzt wird. In letzter Linie ist also diese Titerstellung eine Vergleichung des Oxydationswerthes der Permanganatlösung mit demjenigen einer Dichromatlösung von bekannter Zusammensetzung.

An Manganoxydulsalze giebt das Permanganat nur $^3/_5$ der Sauerstoffmenge ab, welche bei der Reaction mit Jodwasserstoff oxydirend wirkt und als Jod zur Messung kommt; fünf Atomgewichte Sauerstoff als Jod gemessen entsprechen drei Atomgewichten Mangan, oder 80 Mgrm. Sauerstoff $3 \times 55 =$ 165 Mgrm. Mangan.

Prüfung des Permanganats auf Chlorverbindungen. — Die jodometrische Titerstellung setzt natürlich voraus, dafs die Permanganatlösung frei sei von Chlorat; diefs ist sehr leicht zu erreichen durch ein- oder mehrmaliges Umkrystallisiren des käuflichen Salzes. Um die Krystalle auf einen etwaigen Chloratgehalt zu prüfen, erhitzt man einige Gramm davon in einem Platintiegel, bis sie zu Pulver zerfallen sind und giebt dann nach und nach kleine Stückchen Paraffin in den Tiegel; wenn nach erneutem Zusatz von Paraffin kein Verglimmen des Hyperoxyds mehr zu bemerken ist, läfst man erkalten, kocht den Rückstand mit Wasser aus und prüft das Filtrat mit Silberlösung. Die Proben von Permanganat, welche ich untersuchte, waren nach einmaligem Umkrystallisiren frei von Chlorverbindungen.

Einen Punkt möchte ich noch hervorheben, der bei jodometrischen Bestimmungen überhaupt zu beachten ist.

Verhalten der salpetrigen Säure gegen Jodwasserstoff. — Manchmal bemerkt man bei solchen Titrirungen, dafs die blaue Farbe der Jodstärke, wenn sie durch unterschwefligsaures Natron gerade zum Verschwinden gebracht worden war, nach einigen Minuten wieder zum Vorschein kommt. Man entfärbt wieder mit einigen Tropfen unterschwefligsauren Natrons, aber die Bläuung erscheint nach kurzem Stehen abermals, und der Wechsel zwischen farblos und blau läfst sich beliebig oft wiederholen. Das Wiederblauwerden erfolgt immer von der Oberfläche der Flüssigkeit aus, wird durch Schütteln oder Schlagen der Flüssigkeit beschleunigt und ist mithin Folge einer Oxydation durch den Sauerstoff der Luft.

Diese Erscheinung ist bedingt durch die Gegenwart von salpetriger Säure. Indem die salpetrige Säure den Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure oxydirt, wird sie selbst zu Stickoxyd, welches in dem Wasser gelöst bleibt und sich an der Luft wieder zu salpetriger Säure oxydirt, um dann von Neuem

Jod aus der Jodwasserstoffsäure in Freiheit zu setzen. Das Stickoxyd überträgt mithin einfach den Sauerstoff der Luft auf den Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure.

Die Reaction ist sehr geeignet, die vermittelnde Rolle der Oxyde des Stickstoffs bei der Schwefelsäurefabrikation durch einen schönen Vorlesungsversuch zu demonstriren. Eine sehr verdünnte Jodkaliumlösung in einem grofsen Kolben wird mit Salzsäure, Stärkekleister und einigen Tropfen Kalinitritlösung versetzt. Man läfst dann aus einer Quetschhahnburette verdünnte schweflige Säure zufliefsen, *rasch*, bis zur völligen Entfärbung, ohne einen kleinen Ueberschufs von schwefliger Säure ängstlich vermeiden zu wollen, sonst wird die Mischung unter der Hand immer wieder blau. Dafs das Wiederblauwerden von der Oberfläche aus erfolgt, ist um so deutlicher zu sehen, je weniger Nitrit zugesetzt wurde; bei mehr Nitrit wird nach einigen Minuten wie mit einem Schlag die ganze Flüssigkeit blau. Der wiederholte Farbenwechsel ist höchst überraschend, daher der Eindruck in der Vorstellung des Schülers dauernd.

Das Wasser, welches aus einem grofsen, auch zur Heizung und zum Maschinenbetrieb dienenden Kessel destillirt, enthält in der Regel verhältnifsmäfsig grofse Mengen von salpetriger Säure, da der Gehalt des Speisewassers sich in dem Destillat concentrirt; es wird auch bei lange fortgesetzter Destillation nie ganz frei von salpetriger Säure, weil die Speisepumpe immer neues Wasser in den Kessel einführt. Auch bei den Titrirungen mit Permanganat darf selbstverständlich kein Wasser angewendet werden, welches salpetrige Säure enthält.

Nachstehend sind die Resultate einiger Titerstellungen nach verschiedenen Methoden mit einander verglichen. Zu allen Versuchen diente die gleiche Permanganatlösung, welche aus reinen Krystallen bereitet und nicht ganz zehntel-normal war.

Die letzte Columne „Factor“ giebt das Volum einer Zehntelnormallösung (1 CC. = 0,8 Mgrm. Sauerstoff = 1,65 Mgrm. Mangan) an, welches nach dem Ergebnifs des betreffenden Versuches 1 Vol. der angewendeten Permanganatlösung äquivalent wäre.

Substanz	Grm.	Permanganatlösung Gebraucht CC.	Permanganatlösung Factor
Eisendoppelsalz, pulverig, frisch	1,5000	38,6	0,991
„ klare Krystalle, alt	1,4045	36,4	0,984
„ „ „ andere Darstellung, alt	1,3945	36,0	0,988
Oxalsaures Natron	0,3850	58,5	0,982
„ „	0,4465	68,0	0,980
Eisenammoniakalaun (mit Zink reducirt)	1,2635	26,7	0,982
Eisen, Draht	0,2000	36,4	0,981
Unterschwefligsaures Natron, Factor der Lösung 0,984	9,96 CC. *)	10,0	0,980
„ „	19,92	20,0	0,980
„ „	30,08	30,2	0,980
„ „	39,20	39,4	0,979
Manganvitriollösung 10 CC. enth.		21,6 **)	0,989
0,09675 Grm. $MnSO_4$		21,7 **)	0,984

Wie man sieht, ergiebt die Bestimmung mit frisch bereitetem pulverigem Eisendoppelsalz einen viel zu hohen Titer; die jodometrischen Titerstellungen stimmen untereinander vollständig und mit denjenigen mittelst Natronoxalat, Eisenammoniakalaun und metallischem Eisen so gut wie vollständig überein. Die Manganvitriollösung ergiebt den Titer erheblich zu hoch; sie mufs wohl trotz aller angewendeten Sorgfalt doch nicht vollkommen rein gewesen sein; man findet übrigens unter den weiter oben aufgeführten Manganbestimmungen, für welche die Permanganatlösung gleichfalls jodometrisch gemessen worden

*) Mit $^1/_{100}$ Jodlösung zurückgemessen.

**) Je fünf übereinstimmende Titrirungen.

war, genügend Beispiele der vollständigen Uebereinstimmung zwischen Jod- und Mangantiter.

Verhalten des Manganoxyduls gegen Permanganat bei Gegenwart starker Säuren.

Man nimmt, wie es scheint, ziemlich allgemein an, die Einwirkung von Permanganat auf Manganoxydulsalze werde durch freie Säure verhindert. Diese Annahme ist durchaus irrig. Verzögert wird die Reaction allerdings, aber keineswegs verhindert; auch aus Lösungen, welche von Mineralsäuren sehr stark sauer sind, läfst sich das Mangan durch Permanganat vollständig ausfällen; dabei können die Verhältnisse, Verdünnung, Menge der Säure, Temperatur innerhalb sehr weiter Grenzen schwanken, ohne das Endresultat, die vollständige Ausfällung des Mangans, zu beeinträchtigen. Im Allgemeinen wird die Bildung von Hyperoxyd durch Concentration und Temperaturerhöhung begünstigt und beschleunigt, durch Verdünnung und Säurezusatz erschwert und verlangsamt. Eine sehr verdünnte Mangansalzlösung, mit Permanganat und wenig Säure versetzt, bleibt bei gewöhnlicher Temperatur Stunden lang klar und roth, allmälig aber trübt sie sich durch Abscheidung von Hyperoxyd uud verblafst sie; wenn die Menge des Permanganats zur Ausfällung eben hinreichte, so ist die Röthung nach zwei bis drei Tagen vollständig verschwunden und die abfiltrirte Flüssigkeit vollkommen frei von Mangan.

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs die bei der Titrirung von Eisen oder Oxalsäure mit Permanganat nach Beendigung der Oxydation verbleibenden rosa gefärbten stark sauren Flüssigkeiten in kurzer Zeit ihre Farbe verlieren. Man erklärt sich diefs aus einem Zerfallen der freien Uebermangansäure *),

---

*) Fresenius, Anleitung z. quant. chem. Analyse, 5. Aufl. 1864, 232; Fleischer, die Titrirmethode u. s. w., 2. Aufl. Leipzig 1876, 71.

oder aus der Reduction der Säure durch organische Stoffe *); in der That beruht aber diefs Nachbleichen auf der Reduction der Uebermangansäure durch das in der Lösung vorhandene Oxydulsalz, denn reines Wasser mit Schwefelsäure oder Salpetersäure angesäuert und mit einem Tropfen Permanganatlösung gefärbt behält seine Farbe viele Tage lang, während die gleiche Mischung, der man etwas Manganoxydulsalz zusetzte, nach einigen Stunden entfärbt ist. Concentrirtere Lösungen lassen auch, wenn sie mit sehr viel Säure versetzt wurden, das Mangan rascher fallen. Das Mangansulfat aus 90 CC. Permanganatlösung (nahezu zehntel-normal) in 200 CC. Wasser gelöst mit 100 CC. Salpetersäure (1,2 spec. Gewicht) und 60 CC. der gleichen Permanganatlösung versetzt, hatte beim Stehen über Nacht alles Mangan als Hyperoxydhydrat fallen lassen. Beim Erwärmen geht die Abscheidung sehr viel rascher vor sich. Die Lösung eines erbsengrofsen Stückes Manganvitriol in 2 bis 3 CC. Wasser mit dem fünffachen Volum verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) vermischt und beinahe zum Sieden erhitzt, giebt beim Eintropfen von Permanganatlösung sofort einen Niederschlag von Hyperoxyd. Aus nur eben angesäuerten Lösungen wird das Mangan durch Permanganat in der Wärme fast ebenso rasch wie aus neutralen Lösungen ausgefällt.

Darstellung von reinem Manganhyperoxydhydrat. — Die Fällung einer stark sauren Manganoxydulsalzlösung mit Permanganat ist der bequemste Weg zur Darstellung eines sehr schönen und reinen Hyperoxydhydrats. Man löst 10 Grm. Manganvitriol in $^1/_2$ Liter Wasser, setzt 100 CC. Salpetersäure (1,2 spec. Gewicht) zu, erhitzt bis nahe zum Sieden, tröpfelt eine concentrirte Permanganatlösung zu und läfst zuletzt mit einem Ueberschufs von Permanganat etwa eine Stunde auf dem Wasserbad digeriren. Der Niederschlag ist sehr feinpulverig;

*) Mohr, Lehrbuch der Titrirmethode, 5. Aufl. 1877, 189.

unter dem Mikroskop sieht er aus wie ein krystallinisches Pulver, doch ist keinerlei bestimmte Form zu erkennen. Wendet man weniger Säure an, so erhält man ein weniger dichtes und stark kalihaltiges Hyperoxyd. Der Niederschlag wird mit heifsem Wasser, dem etwas Salpetersäure zugesetzt ist, erst durch Decantiren, dann auf dem Filter gewaschen und in Häufchen auf Fliefspapier gesetzt an der Luft getrocknet. Man erhält so ein sehr lockeres, stark abfärbendes Pulver von prachtvollem Braunschwarz, dessen Lüster an den kupferigen Schiller des Berlinerblau erinnert. War die Mangansalzlösung frei von anderen Schwermetallen, so ist das Hyperoxydhydrat rein; höchstens enthält es Spuren von Kali.

Für die Titrirung des Mangans mit Permanganat ist ein Zusatz von Säure nicht absolut erforderlich; wenn die angewendeten Materialien, namentlich das zur Verdünnung benutzte Wasser, rein und von organischen Substanzen vollkommen frei sind, ist es gleichgültig ob das Mangan aus neutraler oder angesäuerter Lösung gefällt wird. In neutralen Lösungen wird aber die Titrirung schon durch die minimalsten Mengen von organischen Substanzen unmöglich gemacht, indem diese das Zusammenballen des gebildeten Hyperoxyds und die Klärung der Flüssigkeit verhindern. Eine Manganchlorürlösung z. B., welche aus Permanganat durch Reduction mit Salzsäure und gewöhnlichem Weingeist, Abdampfen zur Trockne und Wiederauflösen in reinem Wasser dargestellt worden war, gab auf Zusatz von Permanganat eine dunkelrothbraune trübe Sauce, welche sich auch bei tagelang fortgesetzter Digestion in der Wärme nicht klärte. Dieselbe Erscheinung wurde ausnahmslos beobachtet, wenn man zur Verdünnung das aus dem grofsen Heiz- und Maschinenkessel des Laboratoriums destillirte Wasser benutzt hatte, oder wenn die Lösungen durch Papier filtrirt worden waren. In allen diesen Fällen liefs sich aber die Titrirung sehr gut ohne alle auffällige Erscheinung und mit

vollkommen richtigem Resultat ausführen, wenn man den Lösungen einige Tropfen Salpetersäure zusetzte. Durch Ausführung in saurer Lösung wird also das Verfahren sicherer und von solchen kleinen Zufälligkeiten unabhängig. Da Schwefelsäure die Hyperoxydbildung viel mehr verzögert als Salpetersäure, so ziehe ich die letztere Säure vor.

Von Salzsäure saure Lösungen lassen sich natürlich mit Permanganat in der Wärme nicht titriren; Chlormetalle dagegen in kleiner Menge schaden durchaus nicht. Bei gröfseren Mengen von Chlormetall (über $^1/_2$ Grm. Chlor im Liter) wird das Ende der Titrirung unsicher, weil die Färbung auch nach der völligen Ausfällung des Mangans nicht länger als einige Minuten stehen bleibt. Man thut dann besser, die Salzsäure durch Abdampfen mit Schwefelsäure zu verjagen.

Frühere Versuche mit dem Guyard'schen Titrirverfahren.

Es erübrigt mir noch, die auffallenden Widersprüche zwischen meinen Beobachtungen und den Angaben der Eingangs erwähnten Bearbeiter des Guyard'schen Titrirverfahrens zu besprechen und soweit möglich zu erklären.

Morawski und Stingl (a. a. O. S. 91) geben an, dafs zur Ausfällung des Mangans aus einer neutralen Chlorürlösung sehr genau die für Bildung von Hyperoxyd berechnete Menge von Permanganat nöthig sei, während ich constant etwa 7 pC. Manganchlorür zu wenig finde. Ich kann zwar nicht positiv beweisen, bin aber überzeugt, dafs dieser Widerspruch auf einer ungenauen Titerstellung des Permanganats von Seiten jener Forscher beruht. Ich erhielt nämlich im Anfang meiner Untersuchung ganz das nämliche Resultat wie jene, und war daher nicht wenig überrascht, als ich später beobachtete, dafs die Gegenwart eines Zinksalzes den Permanganatverbrauch erheblich steigert, um etwa $^1/_{15}$ der ganzen Menge. Waren die ersten Resultate richtig, so

mufste der zinkoxydhaltige Niederschlag ein höheres Oxyd des Mangans, etwa ein Doppelsalz der Mangan- oder Uebermangansäure mit Manganoxydul und Zinkoxyd enthalten, dessen Existenz — bezüglich der Constitution des Hyperoxyds von ganz besonderem Interesse — nicht eben unmöglich scheint. Bei genauerer Untersuchung fand ich aber bald, dafs der anfänglichen Uebereinstimmung der berechneten und der verbrauchten Permanganatmengen eine unrichtige Titerstellung der Permanganatlösung zu Grunde lag. Ich hatte hierzu das Eisendoppelsalz angewendet, das gleiche Salz benutzten auch Morawski und Stingl; es wird dadurch sehr wahrscheinlich, dafs jene Forscher den gleichen Fehler machten, in welchen ich anfangs verfallen war und der wohl auch mir entgangen wäre, wenn ich nicht durch meine Versuche über die Abscheidung des Eisens mit Zinkoxyd darauf hätte aufmerksam werden müssen.

Diese Wahrscheinlichkeit wird aber fast zur Gewifsheit in Anbetracht der von Morawski und Stingl mitgetheilten Manganbestimmungen in Eisenlegirungen. Bei den manganärmeren Legirungen, wie Spiegeleisen und geringhaltigen Ferromanganen, stimmt Titrirung und Gewichtsanalyse nahezu überein, für die manganreichen Ferromangane dagegen ergiebt die Titrirung mit Permanganat den Mangangehalt zu hoch (bei 40 pC. Mangan etwa 1 pC. zu viel). Nun wurde aber das Eisen zum Zweck der Titrirung des Mangans mit kohlensaurem Baryt abgeschieden. Hierdurch mufste das Resultat nach zwei entgegengesetzten Richtungen beeinflufst werden, denn man weifs, dafs bei dieser Fällung des Eisenoxyds nicht unerheblich Manganoxydul mit niederfällt; ein Theil des Mangans wurde also der Titrirung entzogen, während andererseits das entstandene Barytsalz, wie oben gezeigt wurde, den Verbrauch an Permanganat um 6 bis 7 pC. steigern mufste. Da die Gröfse des ersteren Fehlers im Verhältnifs steht zu der Menge des vorhandenen Eisenoxyds, so erklärt sich, dafs bei

viel Eisen und wenig Mangan durch zufälligen Ausgleich der entgegengesetzt wirkenden Einflüsse richtige Resultate erhalten werden konnten, während bei mehr Mangan der Fehler der Titerstellung überwiegend zur Geltung kam.

Habich (a. a. O.) hat eine grofse Anzahl von Mangantitrirungen mit Permanganat ausgeführt. Bei 24 Versuchen wurde unter Einhaltung genau der gleichen Verhältnisse von Temperatur und Verdünnung zur Ausfällung der gleichen Manganmenge aus neutraler Lösung die gleiche Menge von Permanganat gebraucht, und zwar genau die nach seiner Berechnung für die Bildung von Hyperoxyd nöthige Menge. Die Resultate der einzelnen Bestimmungen differiren nur um einige Hundertel eines Cubikcentimeters, die man ohnehin nicht scharf ablesen kann (berechnet 12,11 CC., gebraucht 12,13 im Mittel von 24 Versuchen, gröfste Abweichung $\pm$ 0,04 CC.).

Wurde die Manganlösung mit etwas Schwefelsäure versetzt und dann wieder nahezu neutralisirt, so brauchte er etwas mehr Permanganat, 12,3 statt 12,1 CC.

Diese Ergebnisse schliefsen sich gegenseitig aus. Wenn aus der neutralen Lösung reines Hyperoxyd fällt, so kann die saure Lösung zur Ausfällung nicht mehr Permanganat in Anspruch nehmen als die neutrale, denn der Niederschlag enthält nicht mehr Sauerstoff als das Hyperoxyd, und die Schwefelsäure wirkt weder selbst reducirend, noch ist es möglich, dafs sie bei der enormen Verdünnung (1500 CC. Wasser) ein Zerfallen der Uebermangansäure veranlassen könnte.

Der Zwiespalt erklärt sich sehr einfach durch einen Rechenfehler. Habich wendet eine Permanganatlösung an, von welcher „100 CC. entsprachen 0,79317 Grm. reinem Eisen oder 0,24074 Mangan.“ Die der angegebenen Eisenmenge entsprechende Manganmenge ist aber $0{,}79317 \cdot \frac{3 \times 55}{560}$ = 0,2337 Grm. oder nach dem damals üblichen Atomgewicht des Mangans (55,14) = 0,2343 Grm. und nicht 0,24074, und

hiernach berechnet sich die zur Ausfällung der angewendeten 0,029152 Grm. Mangan nöthige Permanganatlösung zu 12,47 beziehungsweise 12,44 statt 12,11 CC.

Meine Beobachtungen stimmen mit denen Habich's darin überein, dafs zur Ausfällung des Mangans aus saurer Lösung etwas mehr Permanganat erforderlich ist als aus neutraler, und auch der Unterschied in den Permanganatmengen ist ziemlich der gleiche. In den Versuchen Habich's kommt aber die gebrauchte Permanganatmenge der berechneten so viel näher als in den meinen, dafs ich auch hier wieder den durch das Eisendoppelsalz veranlafsten Fehler in der Titerstellung des Permanganats voraussetzen mufs.

Im entschiedenen Widerspruch mit meinen Erfahrungen steht dagegen die weitere Angabe Habich's, dafs die Gegenwart von Kobalt-, Nickel-, Zink-, Calciumsalzen auf das Resultat der Titrirung des Mangans mit Permanganat ohne allen Einflufs sei. Eine Erklärung für diesen Widerspruch vermag ich nicht beizubringen.

Trennung des Eisens von Mangan.

Von den das Mangan gewöhnlich begleitenden anderen Metallen übt nur das Eisen, wenn es in gröfserer Menge vorhanden ist, einen nachtheiligen Einflufs auf diese Titrirmethode aus.

Bei Anwendung neutraler Mangansalzlösungen wird schon durch sehr geringe Mengen von Eisenoxydsalz das Absitzen des Niederschlags verhindert; die Flüssigkeit bleibt trübe und undurchsichtig, so dafs sich ihre Farbe nicht beurtheilen läfst. Sind gröfsere Mengen von Eisenoxydsalz zugegen, so fällt überhaupt kein Hyperoxyd aus. In der angesäuerten Lösung sind kleine Mengen von Eisenoxydsalz ohne nachtheiligen Einflufs, gröfsere Mengen verhindern auch hier die Bildung von Hyperoxyd; nur wenn sehr viel Säure zugesetzt und an-

haltend erwärmt wird, fällt eine Verbindung von Eisenoxyd mit Manganhyperoxyd aus *).

Für die Titrirung des Mangans mit Permanganat muſs daher das Eisen vorher entfernt werden. Die seither üblichen Methoden der Trennung von Eisenoxyd und Manganoxydul lassen aber Vieles zu wünschen übrig. Die Fällung durch kohlensauren Baryt oder durch Kochen der essigsauren Lösung liefert ein manganhaltiges Eisenoxyd und man muſs für einigermaſsen genaue Scheidung den Proceſs wiederholen, wodurch das Verfahren zu umständlich wird; auch ist Essigsäure zu vermeiden, da sie in der Wärme durch Permanganat oxydirt wird. Die neuerdings von Keſsler **) angegebene Fällung des Eisens als basisches Oxydsulfat setzt möglichst vollständige Neutralisation der Lösung voraus, eine selbst mit Anwendung der von Keſsler empfohlenen Tropfapparate immerhin noch recht langweilige und unangenehme Arbeit. Ich würde in der That Anstand nehmen, diese verbesserte Auflage der Mangantitrirung mit Permanganat zu veröffentlichen, wenn ich nicht zugleich für die Abscheidung des Eisens ein einfacheres und vollkommeneres Mittel anzugeben wüſste.

Versetzt man die Lösung eines Eisenoxydsalzes mit Zinkoxyd im Ueberschuſs, so fällt das Eisenoxyd sofort und bei gewöhnlicher Temperatur vollständig nieder. Auch wenn die Lösung reichlich Mangan enthält, ist der Niederschlag nach dem Auswaschen völlig frei von Mangan; er ist von hellerer Farbe und erscheint etwas dichter als Eisenhydroxyd, wenigstens setzt er sich sehr rasch ab. Derselbe enthält Zinkoxyd in chemischer Verbindung und steht dieser Umstand offenbar mit der Abwesenheit des Mangans in ursächlichem Zusammenhang. Das Eisenoxydhydrat verhält sich gegen Metalloxyde ähnlich wie oben von dem Manganhyperoxyd erörtert wurde;

*) Vgl. Hannay, Chem. News 36, 212.

**) Keſsler, Zeitschrift für analytische Chemie 18, 3.

die Gegenwart des Zinksalzes verhindert das Niederfallen von Manganoxydul, wie dort mit Manganhyperoxyd, so hier mit dem Eisenoxyd, indem das Zinkoxyd statt des Manganoxyduls mit dem niederfallenden Oxyd in Verbindung tritt. Das zinkoxydhaltige Eisenhydroxyd hinterläfst beim Ausglühen ein zimmtbraunes Pulver, welches von dem Magneten zwar schwach aber unverkennbar angezogen wird. Die Verbindung gehört also zu der Gruppe von magnetischen Oxydoxydulen, welche neuerdings K. List *) beschrieben hat.

Die über dem Niederschlag von Eisenhydroxyd stehende Flüssigkeit ist milchig trübe, läuft aber klar und rasch durchs Filter; das Filtrat enthält keine Spur von Eisen mehr, wenn alles Eisen als Oxyd vorhanden war.

Ich benutze zu dieser Fällung des Eisens das käufliche Zinkweifs, welches ich stets frei von Manganverbindungen gefunden habe. Dasselbe ist gewöhnlich mit allerhand organischen Stoffen, Fasern, Holzsplittern und dgl. verunreinigt. Man glüht dasselbe im offenen hessischen Tiegel unter häufigem Umrühren stark und anhaltend, reibt es dann mit Wasser an und schlämmt das zarte Pulver von den schweren Zinkkörnern ab. Eine Probe vom untersten Theil des wieder abgesetzten Schlammes prüft man auf etwaigen Gehalt an feineren Metallkörnchen durch Auflösen in verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure, die mit einem Tropfen Permanganatlösung gefärbt ist. Die Färbung darf dabei nicht verschwinden, auch nicht bei Digestion in der Wärme. Das Oxyd wird mit Wasser angerührt zum Gebrauch vorräthig gehalten.

Die nachstehenden Manganbestimmungen wurden mit je 20 CC. einer Manganvitriollösung, enthaltend 0,1935 Grm. $MnSO_4$, ausgeführt, unter Zusatz wechselnder Mengen von Eisenchlorid, welches frei von Mangan aus Eisenammoniakalaun **) dargestellt worden war. Nach der Fällung wurde

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XI, 1512.

**) Die käuflichen Eisensalze, Vitriol, das „reine" Doppelsalz für die

auf 1000 CC. verdünnt, filtrirt und ein Theil des Filtrats mit der Pipette zur Titrirung abgestochen.

Bei zwei und mehr Gramm Eisenchlorid per Liter war die Endreaction zu rasch vorübergehend, um mit Sicherheit erkannt zu werden, in den Versuchen 5 und 6 ist deshalb die Salzsäure durch Abdampfen mit Schwefelsäure ausgetrieben worden.

Factor der Permanganatlösung 0,977.

	Eisenchlorid Grm.	Zur Titrirung abgemessen	Gebraucht Permang. CC.	Gefunden $MnSO_4$
1.	1,0	400	17,4	0,1931 Grm.
		400	17,5	
2.	1,0	400	17,4	0,1931 "
		400	17,5	
3.	2,0	400	17,6-18,0	
4.	3,0	400	18,5-19,2	
5.	3,0	200	8,8	0,1947 "
		200	8,8	
		200	8,8	
6.	6,0	200	8,8	
		200	8,8	
		200	8,8	
			Angewendet	0,1935 "

Ausführung der Mangantitrirung mit Permanganat.

3,833 Grm. übermangansaures Kali, klare trockene Krystalle, in Wasser gelöst und auf 1000 CC. verdünnt geben eine Lösung, von welcher 1 CC. 2 Mgrm. Mangan anzeigt, eine für die Manganbestimmung sehr passende Verdünnung.

Aus reinem Salz frisch bereitet zeigt die Lösung genau den angegebenen Oxydationswerth. Wird sie bei Luftabschlufs aufbewahrt, so behält sie auch ihren Titer, vorausgesetzt dafs das zur Bereitung verwendete Wasser und die gebrauchten Gefäfse von jeder Spur reducirender Verunreini-

Analyse, krystallisirtes wie sublimirtes Eisenchlorid, alle mit Ausnahme des Eisenammoniakalauns fand ich *immer* manganhaltig.

gung vollkommen frei waren. Diese Bedingungen sind jedoch sehr schwer herzustellen und man wird fast ausnahmslos finden, dafs die Lösung nach einigen Tagen einen Bodensatz von Hyperoxyd gebildet und an Oxydationsvermögen ein wenig abgenommen hat. Es ist daher zweckmäfsiger, von Haus aus einen gröfseren Vorrath von Lösung zu bereiten und vor dem Gebrauch etwa 8 Tage stehen zu lassen.

38,5 Grm. Permanganatkrystalle werden in einer Kochflasche in etwa 2 Liter heifsem Wasser gelöst. Die Lösung giefst man in eine grofse Flasche mit gut eingeriebenem Glasstopfen, welche bis zu einer, durch Auswägen oder Ausmessen bestimmten Marke 10 Liter Wasser fafst, füllt bis zur Marke und mischt durch Umschütteln. Dieser Vorrath wird an einem dunkeln Platz aufgehoben. Zum Füllen der Büretten dient eine kleinere, etwa 1 Liter haltende Spritzflasche mit weiter Spritzöffnung, welche mit dunklem Papier umhüllt ist. Man füllt sie aus der Vorrathsflasche, ohne den Bodensatz in dieser aufzuschütteln. Vor dem Füllen werden Spritzflasche und Spritzrohr mit der Permanganatlösung mehrmals ausgespült.

Man hat nunmehr den Titer der Permanganatlösung zu bestimmen; diefs geschieht, wie oben erörtert, am verlässigsten und raschesten auf jodometrischem Weg. Dazu braucht man eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron und eine Jodlösung, beide von bestimmtem Gehalt; ferner eine Jodkalium- und eine Stärkelösung.

Die Reductionsflüssigkeit wird bereitet durch Auflösen von 30,061 Grm. reinem krystallisirten unterschwefligsauren Natron unter Zusatz von etwa 3 Grm. kohlensaurem Ammoniak *) und Verdünnen auf 1000 CC.; 1 CC. dieser Lösung ist äquivalent 2 Mgrm. Mangan. Zur Darstellung der Jodlösung löst man 1,5394 Grm. trockenes krystallisirtes Jod mit Hülfe

*) Vgl. Mohr, Lehrbuch S. 246.

von etwa 3,5 Grm. Jodkalium in wenig Wasser auf und verdünnt nach vollständiger Lösung auf 1000 CC.; 10 CC. dieser Lösung werden durch 1 CC. der Hyposulfitlösung reducirt. Die Jodkaliumlösung enthalte in 1 Liter beiläufig 55 Grm. jodsäurefreies Jodkalium. Die Stärkelösung wird am besten jeden Tag frisch bereitet.

Man giebt etwa 10 CC. Jodkaliumlösung in ein Becherglas, setzt 4 bis 5 CC. reine Salzsäure nebst 150 bis 200 CC. Wasser zu und läfst alsdann unter Umrühren gegen 20 CC. Permanganatlösung aus der Gay-Lussac'schen Bürette zufliefsen. Nun bringt man das Becherglas unter die Quetschhahnbürette, welche die Hyposulfitlösung enthält und läfst von dieser zu, bis die braune Farbe der Jodlösung in schwaches Hellgelb übergegangen ist. Jetzt wird Stärkelösung zugegeben und danach wieder Hyposulfit, bis die blaue Farbe vollständig verschwunden ist. Um den zugesetzten kleinen Ueberschufs von Hyposulfit zu bestimmen, läfst man endlich aus einer Gay-Lussac'schen Bürette oder einer kleinen getheilten Handpipette Jodlösung zutropfen, bis die blaue Farbe eben wieder zum Vorschein kommt. Das verbrauchte Volum Hyposulfitlösung, vermindert um $^1/_{10}$ der verbrauchten Jodlösung und dividirt durch das Volum der angewendeten Permanganatlösung giebt den Factor der Permanganatlösung: 1 CC. Permanganat zeigt an 2 Mgrm. × Factor Mangan.

Die Lösung des unterschwefligsauren Natrons verändert, in gut verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt ihren Titer nicht; der Titer ist aber nur dann der richtige (1 CC. äquivalent 2 Mgrm. Mangan), wenn das Salz vollkommen rein war, was bei dem käuflichen Salz zwar nicht selten, aber doch nicht immer der Fall ist. Man mufs sich daher von der Richtigkeit des Titers überzeugen und wenn man gröfsere Mengen Lösung in Vorrath bereitet hat, von Zeit zu Zeit den Titer controliren. Hierzu dient eine Lösung, erhalten durch Auflösen

von 5,963 Grm. Kalidichromat *) zu 1000 CC. Von dieser Lösung giebt 1 CC. an Jodwasserstoff genau so viel Sauerstoff ab, wie die Permanganatmenge, welche 2 Mgrm. Mangan anzeigt. Man mifst 20 CC. der Chromatlösung mit der Pipette ab und läfst sie in die saure Jodkaliumlösung einfliefsen, indem man genau so verfährt, wie oben bei der Titerprüfung der Permanganatlösung angegeben ist. Braucht man mehr als 20 CC. unterschwefligsaures Natron zur Reduction des in Freiheit gesetzten Jods, so war das Salz nicht ganz rein; man kann dann durch entsprechenden Zusatz von krystallisirtem Salz den richtigen Titer herstellen **), oder bei der Prüfung der Permanganatlösung das unterschwefligsaure Natron auf das entsprechende Volum einer Lösung von richtigem Titer umrechnen. Den Factor hierfür erhält man, indem man mit dem gebrauchten Volum unterschwefligsauren Natrons nach Abzug des zehnten Theils der verbrauchten Jodlösung in das angewendete Volum der Dichromatlösung dividirt.

Z. B. man habe für 20 CC. Dichromat gebraucht 20,3 CC. unterschwefligsaures Natron und zum Zurücktitriren auf Blau 1,6 CC. Jodlösung, so ist der Factor der Hyposulfitlösung

$$= \frac{20}{20,3 - 0,16} = \frac{20}{20,14} = 0,993.$$

Für 20,8 CC. Permanganat habe man gebraucht 21,1 CC. Hyposulfit und 1,0 CC. Jodlösung, so ist der Factor der Permanganatlösung $= \frac{(21,1 - 0,1)\ 0,993}{20,8} = 1,0025$ oder 1 CC. Permanganatlösung zeigt an $1,0025 \times 2$ Mgrm. Mangan.

Da diese Rechnung nicht eben häufig auszuführen ist (es genügt vollkommen, wenn man den Titer der Permanganat-

---

*) Reinigung, Prüfung, Behandlung des Dichromats, siehe Mohr, Lehrbuch S. 230 ff.

**) Mohr, Lehrbuch S. 246.

lösung alle 10 bis 12 Tage controlirt), so ziehe ich das Umrechnen vor.

Selbstverständlich kann man eben so gut jede andere Permanganatlösung von bestimmtem Oxydationswerth zur Mangantitrirung anwenden, und wo eine solche etwa für die Titrirung des Eisens ohnehin gebraucht und im Vorrath gehalten wird, wäre es überflüssig für die Mangantitrirung eine besondere Lösung herzustellen. Auch behufs der Eisentitrirung empfiehlt sich die jodometrische Titerstellung des Permanganats; sie ist viel einfacher als sie nach der Beschreibung scheint. Sind die Lösungen hergestellt und die Apparate in Ordnung, so braucht man weniger Zeit zur Ausführung dieser Bestimmungen als zum Lesen der Beschreibung. Nimmt man zur Titerstellung des Permanganats die gewöhnlichen $^1/_{10}$ Normallösungen von Dichromat und Hyposulfit, oder bestimmt man den Oxydationswerth mit Eisen oder Oxalsäure, so erinnere man sich, dafs nur $^3/_5$ des durch Eisenoxydul, Oxalsäure, Jodwasserstoff angezeigten Sauerstoffs im Permanganat bei der Oxydation des Manganoxyduls zur Wirkung kommt. 560 Eisen als Oxydul sind gegenüber dem Permanganat äquivalent 165 Mangan; der Mangantiter ergiebt sich daher aus dem Eisentiter durch Multipliciren mit $\frac{165}{560}$ oder 0,2946.

Zur Titrirung des Mangans, wenn Eisen nicht oder nur in kleiner Menge vorhanden ist, wird die Lösung des Mangansalzes in eine langhalsige Kochflasche gespült, mit etwa 1 Grm. Zinkvitriol versetzt und soweit verdünnt, dafs 100 CC. nicht über $^1/_4$ Grm. Mangan enthalten. Ist die Lösung neutral, so setzt man ihr 2 bis 3 Tropfen reine Salpetersäure (1,2 spec. Gewicht) zu, ist sie sauer, so neutralisirt man zuerst mit reinem kohlensauren Natron *) bis zur beginnenden Bildung

*) Das kohlensaure Natron ist auf reducirende Verunreinigungen zu prüfen. Das käufliche reine Salz enthält fast immer Spuren von

eines bleibenden Niederschlags und säuert dann mit 3 bis 4 Tropfen Salpetersäure an; dann erhitzt man zum Kochen. Sobald die Flüssigkeit siedet, nimmt man den Kolben vom Feuer und läfst aus der Bürette die Permanganatlösung eintropfen; durch tüchtiges Schütteln und Schwenken befördert man das Zusammenballen des Niederschlags. Man darf die Permanganatlösung rasch und ohne ängstliche Vorsicht zugeben, da die gegen Ende erscheinende Röthung beim Umschütteln mehrmals wieder verschwindet. Sollten in der Flüssigkeit feine rothbraune Flöckchen suspendirt bleiben, so dafs die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nicht *vollständig* klar und durchsichtig wird, so stellt man den Kolben einige Minuten auf ein sehr gelindes Feuer, ohne es bis zum Kochen kommen zu lassen. Die Flocken werden dann compacter und nehmen nach dem Umschwenken das Suspendirte mit nieder.

Dieses nachträgliche Erhitzen wird bei den ersten Versuchen gewöhnlich nöthig werden, weil man da mit dem

---

schwefligsaurem Salz, welche sich durch Entfärben einer Jodlösung und durch Heparbildung in der Weingeistlöthrohrflamme zu erkennen geben. Durch Umkrystallisiren lassen sich diese Spuren von Sulfit nicht aus der Soda entfernen; man kann einen Trichter mit Sodamehl auswaschen, bis der Trichter leer ist, das Durchlaufende zeigt bis zuletzt jene Reactionen. Die Unmöglichkeit, die beiden Salze durch Krystallisation zu trennen, ist wahrscheinlich bedingt durch deren Isomorphie. Setzt man den Sodakrystallen ein wenig salpetersaures Natron zu, treibt dann das Wasser aus und erhitzt den Rückstand bis nahe zum Schmelzen, so erhält man durch Krystallisiren leicht eine vollkommen schwefelfreie Soda; das gleiche Resultat wird erreicht, wenn man der kochenden Lösung einer schon ziemlich reinen Soda soviel Permanganatlösung zusetzt, bis diese nicht mehr entfärbt wird, dann filtrirt und krystallisiren läfst. Mein Freund G. Guckelberger theilt mir mit, dafs bei wiederholtem Auflösen der Soda und Einkochen das wasserarme Salz vollkommen frei von Schwefel abgeschieden wird.

Zusatz der Permanganatlösung zu ängstlich vorangeht; bei einiger Uebung gelingt es leicht, ohne nochmaliges Erwärmen fertig zu werden. Nur gegen Ende, wenn die Farbe des Permanganats langsamer verschwindet, mufs man sich etwas Zeit lassen, um recht genaue Bestimmungen zu erlangen; man schüttle öfters und lasse wieder absetzen, zuletzt mufs die Flüssigkeit deutlich rosa gefärbt sein und auch nach wiederholtem Durchschütteln rosa bleiben. Man braucht daher für eine Titrirung immerhin etwa 12 bis 15 Minuten, kann jedoch mehrere Bestimmungen gleichzeitig in Arbeit nehmen, nur mufs für jede eine besondere Bürette verwendet werden.

Man versäume nicht den zu verwendenden Zinkvitriol zu prüfen: die verdünnte Lösung desselben mit einem Tropfen Permanganat gefärbt darf beim Kochen die Farbe nicht verlieren. Besteht er diese Probe nicht, so ist er nicht brauchbar. Aus einer abgewogenen Menge Schwefelsäure, die mit etwas Wasser verdünnt und mit einem Ueberschufs von ausgeglühtem Zinkweifs gesättigt wird, erhält man in einigen Minuten eine brauchbare Lösung von annähernd bekanntem Gehalt.

Metalllegirungen, wie die verschiedenen Schmiedeeisen- und Stahlarten, werden zur Bestimmung des Mangans zweckmäfsig in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst. Man macht die Auflösung gleich in der Literflasche, die auf dem Wasserbad erwärmt wird. In einer Mischung aus 3 Vol. verdünnter Schwefelsäure (1,13 spec. Gewicht) und 1 Vol. Salpetersäure (1,4 spec. Gewicht) löst sich der gewöhnliche Flaschendraht beim Erwärmen auf dem Wasserbad, ohne dafs die Gasentwickelung stürmisch wird, in 5 bis 6 Minuten, doch mufs man längere Zeit digeriren, um das Eisen vollständig in Oxyd zu verwandeln. Eben so sind alle Substanzen zu behandeln, welche von verdünnter Schwefelsäure oder von Salpetersäure gelöst resp. aufgeschlossen werden. Manche Erze und Schlacken lassen sich nur mit

Hülfe von Salzsäure aufschliefsen, oder werden von Salzsäure leichter aufgeschlossen als von anderen Säuren; in diesem Fall versetzt man die salzsaure Lösung nach der Oxydation des Eisens, ohne von dem Ungelösten abzufiltriren, mit etwas concentrirter Schwefelsäure und verdampft sie in einer Porcellanschale zuerst auf dem Wasserbad, danach auf dem Gasofen, bis die Schwefelsäure anfängt abzurauchen. Man spült dann die Masse mit Wasser in die Literflasche über. Die kohlenstoffreichen Gufseisen, Spiegeleisen, Ferromangane, werden im Kölbchen in Salpetersäure gelöst; man spült die Lösung, ohne zu filtriren, in eine Porcellanschale, bringt im Wasserbad zur Trockne und erhitzt auf dem Gasofen bis zur völligen Zersetzung der Nitrate, wobei die in die Lösung übergegangenen kohlenstoffhaltigen Producte verbrennen. Die zurückgebliebenen Oxyde werden in bedeckter Schale auf dem Wasserbad mit Salzsäure digerirt; wenn man nicht unnöthig stark erhitzt hatte, lösen sich die Oxyde leicht auf. Nach erfolgter Lösung wird wie oben durch Erwärmen mit Schwefelsäure die Salzsäure wieder ausgetrieben.

Die Hauptmasse der Säure wird nun mit kohlensaurem Natron oder Aetznatron *) neutralisirt, dann giebt man in Wasser aufgeschlämmtes Zinkweifs zu, bis alles Eisen gefällt ist. Man erkennt diefs daran, dafs die Lösung, welche bei allmäligem Zusatz des Zinkoxyds zuerst die dunkle Färbung des basischen Eisenoxydsalzes annimmt, plötzlich gerinnt und die Flüssigkeit über dem Niederschlag milchig wird. Selbstverständlich kann die vorherige Neutralisation mit Natron auch unterbleiben, sie kann eben so gut durch Zinkoxyd bewirkt werden. Nach geschehener Fällung füllt man die Flasche mit Wasser bis zur Marke, mischt, läfst einige Minuten absetzen

*) Das sehr reine blätterige Aetznatron der chemischen Fabriken enthält in der Regel etwas Mangan.

und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäfs. Von dem Filtrat wird ein Theil (200 CC.) abgemessen, in eine Kochflasche gebracht, mit 2 bis 4 Tropfen Salpetersäure angesäuert und zum Kochen erhitzt. Wenn die Flüssigkeit kocht, nimmt man den Kolben vom Feuer und läfst die Permanganatlösung aus der Bürette eintropfen. Mit einer zweiten und dritten Portion des Filtrats kann die Titrirung genauer wiederholt werden. Der Eisenoxydniederschlag setzt sich übrigens so gut ab, dafs man bei nicht allzuviel Eisen schon einige Minuten nach der Fällung, *ohne zu filtriren,* die Proben zur Titrirung mit der Pipette abheben kann; weifsliche Trübung der überstehenden Flüssigkeit braucht nicht beachtet zu werden.

Die Vernachlässigung des Raums, welchen das gefällte Eisenhydroxyd, sowie der etwa zugesetzte kleine Ueberschufs von Zinkoxyd einnehmen, verursacht allerdings einen kleinen Fehler, dessen Gröfse mit der Menge des vorhandenen Eisens wächst. Aber selbst wenn von einem an Mangan sehr armen Eisen zur Manganbestimmung 20 Grm. in Arbeit genommen wurden, wird dieser Fehler den Mangangehalt doch nur um einige Tausendstel zu hoch erscheinen lassen; er kann daher füglich vernachlässigt werden.

Verhalten der Manganoxydulsalze gegen Bleihyperoxyd, Chlor, Brom u. s. w.

Wiederholt ist vorgeschlagen worden, das Manganhyperoxyd ganz aus der Reihe der eigenthümlichen Oxydationsstufen des Mangans zu streichen und dasselbe als Manganat oder Permanganat des Manganoxyduls zu betrachten. Es läfst sich mancherlei gegen diese Auffassung geltend machen, doch scheint mir das Verhalten der Manganoxydulsalze gegen Uebermangansäure sehr zu Gunsten derselben zu sprechen; auch die Einwirkung anderer Oxydationsmittel auf Manganoxydulsalze, namentlich die des Bleihyperoxyds, dürfte von dieser Auffassung aus am ehesten erklärlich werden.

Bleihyperoxyd fällt das Mangan aus neutralen Lösungen als Hyperoxyd, während es in salpetersaurer oder schwefelsaurer Lösung Uebermangansäure erzeugt.

Diese beiden Reactionen stehen einigermafsen im Widerspruch mit der gewöhnlichen chemischen Erfahrung. In der Regel wird die Bildung eines höheren Oxyds, wenn dieses die Eigenschaften einer starken Säure besitzt, ganz wesentlich begünstigt durch die Gegenwart starker Basen, durch saure Reaction aber erschwert. Hier sehen wir dagegen bei neutraler Reaction und bei Gegenwart einer starken Base, nämlich des durch die Reaction gebildeten Bleioxyds, ein niederes indifferentes Oxyd entstehen, während in der sauren Flüssigkeit das stark saure höchste Oxyd des Mangans erzeugt wird.

Diese scheinbare Anomalie ist auf Grund der im Vorhergehenden niedergelegten Erfahrungen über das Verhalten der Uebermangansäure gegen Manganoxydulsalze leicht zu erklären.

Bei allen den Reactionen, durch welche das Mangan in Hyperoxyd übergeführt wird, bei Einwirkung von Chlor, Brom, Bleichsalzen, Mennige u. s. w. sieht man in der Regel zuletzt die Flüssigkeit die Rosafarbe der Uebermangansäure annehmen; das Erscheinen dieser Farbe galt ja bei der früher in der Mineralanalyse so vielfach angewendeten Fällung des Mangans aus essigsaurer Lösung nach Schiel als ein Zeichen der vollendeten Oxydation. Nun ist aber zu beachten, dafs Manganhyperoxydhydrat sich gegen jene Oxydationsmittel vollkommen indifferent verhält und durch dieselben keine weitere Oxydation erleidet; das Hyperoxyd kann daher auch unmöglich eine Zwischen- oder Uebergangsstufe von Manganoxydul zu Uebermangansäure bilden, und die letztere kann nicht aus dem Hyperoxyd, sie mufs vielmehr direct aus dem Oxydul entstanden sein. Hierdurch wird es höchst wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewifs, dafs das Hyperoxyd überhaupt nicht das unmittelbare Product der Oxydation vorstellt, dafs vielmehr in erster

Linie Uebermangansäure gebildet wird, welche, so lange noch Oxydul vorhanden ist, sich mit diesem vereinigt und als Hyperoxyd niederfällt. Erst wenn das Oxydul in dieser Weise fast vollständig niedergeschlagen ist, bleibt die aus dem letzten Restchen von Oxydul gebildete Uebermangansäure bestehen, weil sie jetzt kein Oxydul mehr vorfindet, mit welchem sie sich vereinigen könnte.

Dafs der Oxydationsvorgang wirklich in dieser Weise verläuft, läfst sich am deutlichsten erkennen bei Einwirkung von Bleihyperoxyd auf Manganoxydulsalze; man hat es da ganz in der Hand, das Mangan entweder vollständig in Hyperoxyd oder vollständig in Uebermangansäure zu verwandeln.

Läfst man in eine nicht zu verdünnte Lösung von Mangansalz, welche reichlich mit Salpetersäure versetzt (z. B. 0,25 Grm. Manganvitriol, 50 CC. Wasser und etwa 25 CC. Salpetersäure von 1,18 spec. Gewicht) und bis nahe zum Sieden erhitzt ist, einige wenige Körnchen von Mennige oder Bleihyperoxyd fallen, so sieht man an der Einfallstelle die Purpurfarbe der Uebermangansäure entstehen; aber in einigen Augenblicken verschwindet die Farbe wieder, während eine braunschwarze Trübung sich durch die Flüssigkeit verbreitet. Ein neuer Zusatz von Mennige ruft die gleiche Folge von Erscheinungen hervor. Fährt man fort, Mennige in kleinen Antheilen einzutragen, so kommt man zuletzt dahin, dafs ein neuer Zusatz von Mennige entweder gar keine Röthung mehr hervorruft, oder nur eine sehr schwache, welche bei fortgesetzter Digestion in der Wärme nicht mehr verschwindet, durch weiteres Eintragen von Mennige aber auch nicht intensiver wird. Filtrirt man die Flüssigkeit jetzt — falls sie von Uebermangansäure geröthet war, nachdem letztere durch einen Tropfen Weingeist reducirt ist — so findet man in dem Filtrat keine Spur von Mangan, dieses ist vollständig als Hyperoxyd gefällt.

Hier sieht man auf's Deutlichste, zuerst entsteht, und zwar unmittelbar aus dem Oxydul, Uebermangansäure und

das Hyperoxyd bildet sich erst in zweiter Linie aus Uebermangansäure und Manganoxydul. Diese Fällung der Uebermangansäure durch Manganoxydul erfolgt um so rascher, je weniger freie Säure zugegen ist; in neutraler Lösung mufs die Uebermangansäure im Moment ihrer Bildung sofort wieder niedergeschlagen werden, denn eine neutrale Mangansalzlösung läfst mit Permanganat augenblicklich Hyperoxyd fallen, ohne sich auch nur vorübergehend zu röthen. Der eigentliche Oxydationsvorgang ist wie man sieht der gleiche in der neutralen wie in der sauren Lösung, in beiden Fällen ist Uebermangansäure das einzige directe Oxydationsproduct; bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von Säure wird nur die Abscheidung des Manganopermanganats soweit verzögert, dafs sich die gebildete Uebermangansäure durch ihre Farbe bemerklich macht.

War nur sehr wenig Mangan in Lösung und wurde in die heifse salpetersaure Lösung mit einmal eine gröfsere Menge von Mennige geschüttet, so wird mehr Uebermangansäure gebildet, als mit dem übrigen Oxydul niederfallen kann; die Flüssigkeit behält dann die Farbe der Uebermangansäure: das ist die schöne Manganreaction von Walter Crum.

Läfst man die sehr verdünnte Mangansalzlösung in die bis fast zum Sieden erhitzte Oxydationsmischung (verdünnte Salpetersäure und Mennige oder Bleihyperoxyd) unter fortwährendem Umrühren langsam eintropfen, so gehen selbst gröfsere Mengen von Mangan vollständig in Uebermangansäure über; auch wenn eine sehr verdünnte Lösung von Mangansalz *kalt* mit Salpetersäure und Mennige versetzt, dann sehr allmälig erwärmt und erst nach längerer Digestion bei 35 bis 40° zum Sieden erhitzt wird, kann alles Mangan als Uebermangansäure in Lösung erhalten werden.

Chlorwasser, Bleichsalze und ähnliche Oxydationsmittel wirken auf Manganoxydulsalze zweifellos in gleicher Weise wie Bleihyperoxyd, nämlich in erster Linie Uebermangansäure

bildend; diefs wird wie schon erwähnt durch das schliefsliche Auftreten der Uebermangansäure bei diesen Oxydationen bewiesen.

Ich habe versucht, die im Vorstehenden mitgetheilten Erfahrungen für die Scheidung und Bestimmung des Mangans nutzbar zu machen.

Die Fällung des Mangans als Hyperoxyd war früher vielfach in Brauch zum Zweck der Scheidung dieses Metalles von den Alkalien, alkalischen Erden, Nickel- und Zinkoxyd; man fällte entweder in neutraler Flüssigkeit mit Bleihyperoxyd nach Gibbs, oder häufiger nach Schiel in schwach saurer Lösung bei Gegenwart von essigsaurem Natron mittelst Chlor, Brom oder Bleichsalzen. Es ist bekannt *), dafs der gedachte Zweck vollständig weder auf die eine noch auf die andere Weise erreicht wird. Mehr Erfolg schien mir die Fällung bei Gegenwart eines grofsen Säureüberschusses zu versprechen.

Meine Versuche haben ergeben, dafs das Mangan aus einer stark salpetersauren Lösung, welche Kobalt, Nickel, Zink, alkalische Erden, Alkalien enthält, durch Bleihyperoxyd oder Halogene nicht völlig frei von jenen Oxyden abgeschieden wird. Löst man jedoch das abfiltrirte und etwas gewaschene Hyperoxyd mit Hülfe eines Reductionsmittels wieder auf und fällt nochmals in gleicher Weise aus stark salpetersaurer Lösung, so bleiben die begleitenden Oxyde so gut wie vollständig in Lösung, der Niederschlag enthält davon nichts mehr oder doch nur unwägbare Spuren; Eisenoxyd dagegen geht auch bei wiederholter Fällung in erheblichen Mengen mit in den Niederschlag über.

Die Bildung des Manganhyperoxyds sowohl mit Bleihyperoxyd als mit Halogenen geht um so rascher vor sich, je concentrirter die Lösung ist; sie wird durch freie Schwefelsäure

*) Vgl. H. Rose, Handbuch, 6. Aufl. ed. Finkener 2, 925 und Fresenius, Anleitung z. quant. chem. Anal. 6. Aufl. 1, 568.

erheblich verlangsamt und bei grofsem Ueberschufs von Schwefelsäure wird die Fällung leicht unvollständig; Salpetersäure dagegen, auch in sehr beträchtlichen Mengen, erschwert oder verzögert die Ausfällung des Mangans nicht wesentlich.

Will man das Mangan mittelst Bleihyperoxyd abscheiden, so darf die Manganlösung selbstverständlich keine Halogenwasserstoffsäuren oder andere reducirende Substanzen enthalten, sie soll nicht zu verdünnt sein und ist nöthigenfalls durch Abdampfen zu concentriren. Man versetzt dieselbe mit reichlich Salpetersäure (15 bis 20 CC. auf 100 bis 200 CC. Flüssigkeit), erhitzt zum Kochen und giebt nun allmälig in sehr kleinen Antheilen das Oxydationsmittel zu, während die Flüssigkeit fortwährend im oder nahe beim Kochen erhalten wird. Vor jedem neuen Zusatz mufs man warten, bis die entstandene Röthung wieder verschwunden ist. In der Regel bleibt nach beendeter Oxydation eine schwache Röthung, welche auch, wenn man zehn Minuten lang kochen läfst, nicht mehr verschwindet; man entfärbt dann durch einen Tropfen Weingeist und filtrirt. Auch wenn ein neuer Zusatz von Bleihyperoxyd keine Röthung mehr hervorruft, ist die Oxydation fertig. Das abfiltrirte Hyperoxyd wird etwas gewaschen und sammt Filter in einer Porcellanschale auf dem Wasserbad mit schwefliger Säure digerirt, bis keine dunklen Partikelchen mehr zu bemerken sind. Nachdem man die überschüssige schweflige Säure verjagt, reichlich Salpetersäure zugesetzt und durch Abdampfen wieder concentrirt hat, wird die Fällung wie oben wiederholt. Als Fällungsmittel ist reines, aus Bleizucker mit Chlor und Alkali dargestelltes Bleihyperoxyd, nicht Mennige anzuwenden, da letztere fast immer etwas Mangan *) enthält.

---

*) Eine manganhaltige Mennige giebt beim Erwärmen mit Salpetersäure nicht direct eine Reaction auf Mangan, sondern erst nach Behandlung mit Reductionsmitteln.

Man kann also das Mangan mittelst Bleihyperoxyd von Kupfer, Kobalt, Nickel, Zink, alkalischen Erden und Alkalien scheiden, doch ist das Verfahren etwas umständlich, da man aus Filtrat und Rückstand wieder das Blei zu entfernen hat; einfacher in der Ausführung gestaltet sich die Fällung mit Halogenen.

Die oxydirende Wirkung der Halogene ist aber begleitet und bedingt von der Bildung einer Halogenwasserstoffsäure, welche ihrerseits in der Wärme wieder reducirend auf Manganhyperoxyd einwirkt; eine verdünnte Mangansalzlösung giebt daher beim Erwärmen mit Chlorwasser zwar einen Niederschlag von Hyperoxyd, die Fällung wird aber nicht vollständig. Setzt man essigsaures Natron zu, so fällt alles Mangan, aber dieses Mittel neutralisirt zugleich alle vorhandenen starken Säuren. Damit sich die Reaction in einer von Salpetersäure sauren Flüssigkeit vollziehe, mufs die Halogenwasserstoffsäure in dem Mafs als sie sich bildet entfernt oder unschädlich gemacht werden, ohne andere starke Säuren zu binden. Diefs ist leicht zu erreichen durch einen Zusatz von salpetersaurem Silber, welches die oxydirende Wirkung der Halogene nicht im Mindesten beeinträchtigt, sondern eher noch begünstigt, während es die Halogenwasserstoffsäuren vollständig aufser Reaction setzt.

Erwärmt man eine mit etwas Silbernitrat und viel Salpetersäure versetzte Mangansalzlösung auf dem Wasserbad unter allmäligem Zusatz von Chlorwasser oder Bromwasser, so ist in kurzer Zeit alles Mangan gefällt bis auf eine Spur von Uebermangansäure, welche die Flüssigkeit roth färbt; mit einem Tropfen Weingeist entfärbt ist die Lösung völlig frei von Mangan. Der Niederschlag enthält aufser Chlor- beziehungsweise Bromsilber Manganhyperoxyd in Verbindung mit Silberoxyd.

Eine Lösung von Quecksilberchlorid entwickelt beim Erwärmen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure oder

Salpetersäure kein Chlor; die Halogenwasserstoffsäure läfst sich daher ebensogut wie durch Silbersalz durch salpetersaures Quecksilberoxyd binden und für die analytische Anwendung ist letzteres selbstverständlich vorzuziehen.

Die nicht zu verdünnte Manganlösung wird mit Salpetersäure und etwas reinem Quecksilberoxyd versetzt und zum Sieden erhitzt, dann giebt man unter fortwährendem Erwärmen Chlor- oder Bromwasser zu bis zur bleibenden Röthung. Dieses Zeichen der vollendeten Oxydation tritt jedoch nicht immer ein; man erkennt dann die vollständige Ausfällung daran, dafs die vorher trübe braune Flüssigkeit vollkommen klar wird und nach erneutem Zusatz des Oxydationsmittels klar bleibt. Bei $\frac{1}{2}$ Grm. Manganvitriol in 50 CC. Wasser gelöst mit 15 bis 20 CC. Salpetersäure (1,2 spec. Gewicht) und etwa 1 Grm. Quecksilberoxyd ist die Fällung in 15 bis 20 Minuten vollendet. Zur Scheidung des Mangans von den oben genannten Metallen mufs das abfiltrirte Hyperoxyd wieder gelöst und in gleicher Weise nochmals gefällt werden.

Zur Gewichtsbestimmung des Mangans wird der Niederschlag entweder ohne Weiteres geglüht und als Oxydoxydul gewogen, oder durch Auflösen in Salzsäure, Abdampfen mit etwas Schwefelsäure und längeres Erhitzen auf dem Gasofen in wasserfreies Sulfat verwandelt, wobei die kleine Menge Quecksilberoxyd, welche im Niederschlag enthalten, sich als Sublimat verflüchtigt.

Dafs das Mangan in dieser Weise vollständig ausgefällt und sehr genau bestimmt werden kann, wird durch nachstehende Analysen belegt.

Je 50 CC. einer Lösung von Manganvitriol, enthaltend 0,2615 $MnSO_4$ mit 0,2 Grm. Kobaltvitriol, gaben nach doppelter Fällung des Mangans mit Bromwasser und salpetersaurem Quecksilberoxyd 1) 0,2618 Grm. und 2) 0,2610 Grm. $MnSO_4$.

Bei vorstehenden Versuchen war in dem erhaltenen Mangansalz weder mittelst der Phosphorsalzperle noch mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung Kobalt nachzuweisen. In der Regel habe ich in dem Manganhyperoxyd, welches in angegebener Weise bei Gegenwart von Kobalt-, Nickel-, Zink-, Calcium-, Magnesium-, Kaliumsalzen abgeschieden wurde, eben erkennbare, kaum aber wägbare Spuren der begleitenden Metalle aufgefunden.

Betreffs der Walter Crum'schen Reaction auf Mangan möchte ich darauf aufmerksam machen, dafs diese Reaction den Ungeübten leicht täuschen kann; denn gerade da, wo sehr viel Mangan vorhanden ist, in concentrirten Mangansalzlösungen, folgen Bildung und Fällung der Uebermangansäure so rasch auf einander, dafs die Farbenänderung kaum zu bemerken ist. Für alle Fälle wird diese Prüfung zweckmäfsig in folgender Art angestellt: Etwa 10 CC. eines Gemisches aus gleichen Raumtheilen Salpetersäure (1,2 spec. Gewicht) und Wasser werden nach Zusatz einer starken Messerspitze Mennige in einer Probirröhre bis fast zum Sieden erhitzt, dann giebt man tropfenweise die auf Mangan zu prüfende verdünnte Flüssigkeit zu. Ist Mangan vorhanden, so tritt die Färbung sofort ein und zwar selbst dann, wenn die Lösung Chlormetalle enthält.

Die Walter Crum'sche Reaction ist wiederholt *) auch für quantitative Bestimmungen in Vorschlag gekommen; ihre Anwendung mufste jedoch auf die Bestimmung minimaler Mengen von Mangan beschränkt bleiben, da bei irgend erheblichen Mengen nur ein kleiner Theil des Mangans wirklich zu Uebermangansäure oxydirt wurde. Nach Boussingault **) wäre schon bei 3 Mgrm. Mangan die Grenze der Genauigkeit er-

---

*) Chatard, Zeitschrift für analytische Chemie 11, 308; Pichard, das. 12, 308; Leclerc, compt. rendus 75, 1209; Deshayes, Bullet. d. l. soc. chim. de Paris 29, 541.

**) Boussingault, Annales chim. phys. [5] 5, 190.

reicht. Was aus dem nicht in Uebermangansäure umgewandelten Antheil des Mangans wird erfuhr man nicht, da alle Bearbeiter dieser Bestimmungsart ihr Augenmerk ausschliefslich auf die Bestimmung der gebildeten Uebermangansäure richteten, die gröfsere Schwierigkeit aber unberücksichtigt liefsen. Ich habe oben nachgewiesen, dafs die Oxydation deshalb unvollständig bleibt, weil die gebildete Uebermangansäure durch das noch vorhandene Manganoxydul als Hyperoxyd niedergeschlagen wird. Indem ich nun bei der Oxydation mit Salpetersäure und Mennige die Bedingungen so weit möglich jener Wechselwirkung zwischen Manganoxydul und Uebermangansäure ungünstig gestaltete, ist es mir gelungen, bis zu 100 Mgrm. Mangan in einer Operation vollständig oder so gut wie vollständig in Uebermangansäure überzuführen; das Verfahren ist S. 357 beschrieben.

Bei den nachstehenden Versuchen wurde die Uebermangansäure mit einer Zehntelnormallösung von Eisenvitriol titrirt, von welcher 1 CC. 0,0011 Grm. Mangan entspricht; die Manganvitriollösung enthielt in 1000 CC. 0,542 Grm. Mangan; das zugesetzte Eisenoxyd war in Salpetersäure gelöst; bei jedem Versuch wurden 100 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht gebraucht.

Angewendet						
Manganvitriollösung CC.	Wasser CC.	Mennige Grm.	Eisenoxyd	Gebrauchte Eisenvitriollösung CC.	Mangan Gefunden	Mangan Angewendet
50	500	3	3	24,8	0,0273	0,0271
50	500	3	3	24,4	0,0268	0,0271
50	500	3	3	23,7	0,0261	0,0271
100	300	6	6	47,4	0,0521	0,0543
100	300	6	10	46,1	0,0506	0,0543
200	300	6	10	95,5	0,1051	0,1086
50	350	3	3	23,3	0,0256	0,0271
50	350	5	3	23,5	0,0258	0,0271
50	500	3	—	24,6	0,0271	0,0271

Die Uebermangansäure läfst sich sehr scharf mit salpetersaurem Quecksilberoxydul titriren; ich habe mich von der Verlässigkeit dieses von Leclerc (a. a. O.) angegebenen Verfahrens schon vor Jahren gleich nach seinem Bekanntwerden durch eigene Versuche überzeugt und für öftere Anwendung

der obigen Bestimmungsart des Mangans würde ich das Quecksilbersalz dem Eisenvitriol jedenfalls vorziehen.

Aber die Umwandlung des Mangans in Uebermangansäure ist doch eine höchst unsichere. Häufig bleibt auch bei sehr kleinen Mengen ein beträchtlicher Theil des Mangans als Hyperoxyd im Niederschlag und man hat kein einfaches Merkmal, welches den richtigen Verlauf der Oxydation zu erkennen gestattet. Um zu sehen ob diese gelungen, mufs man den Rückstand reducirend lösen und von neuem oxydiren, und oft wird man in dem dann erhaltenen Rückstand noch ein drittes Mal Mangan vorfinden. Ich halte daher selbst für minimale Manganmengen das von mir angegebene Titrirverfahren mittelst Permanganat für entschieden empfehlenswerther, zumal dasselbe in der Ausführung kaum weniger einfach ist.

Schliefslich spreche ich den Herren Dr. Cl. Zimmermann und C. Lintner, welche mich bei dieser Arbeit mit Ausdauer und Geschick unterstützt haben, meinen besten Dank aus.

Ueber Heptan von Pinus Sabiniana;

von *T. E. Thorpe.*

(Hierzu Tafel I, Figur 4.)

In einer am 31. December 1871 der „California Pharmaceutical Society“ vorgetragenen und im Pharmaceutical Journal vom 23. März 1872 abgedruckten Abhandlung beschreibt Herr William Wenzell in San Francisco einen neuen Kohlenwasserstoff, das Abieten *), welches bei der Destillation des Terpentins von *Pinus Sabiniana* Dough. erhalten wird.

---

*) Der Name Abie*tin* wurde ursprünglich von Caillot einem Harze beigelegt, das er von dem Terpentin von *Abies picea* und *Abies balsama* erhielt.

Dieser Baum ist in Californien einheimisch und wächst auf trockenen Abhängen der Ausläufer der Sierra Nevada, sowie auf den der Küste entlang ziehenden Hügeln. Er scheint ziemlich verbreitet zu sein und ist unter dem Namen Nut Pine (Nufsfichte) oder Digger Pine bekannt, da seine Früchte von den Digger-Indianern verzehrt werden.

Um den Terpentin zu sammeln, wird der Baum im Winter in einer passenden Entfernung vom Boden in Rinnen angehauen, und die harzige Aussonderung der Destillation unterworfen, um den Kohlenwasserstoff zu gewinnen, welcher in San Francisco Handelsartikel ist und unter den Namen *Abietin, Erasin, Aurantin, Theolin* u. s. w. statt Benzolin oder Petroleumbenzin zur Beseitigung von Fettflecken, Oelfarbe u. s. w. benutzt wird.

Der rohe Kohlenwasserstoff ist eine fast farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche stark orangenähnlich riecht und nach Wenzell fast vollständig bei 100 bis 105° siedet; durch Rectification wird eine constant bei 101° siedende Flüssigkeit erhalten, während der über 105° übergehende Theil beim Verdunsten kleine Mengen eines harzartigen Körpers hinterläfst, welcher den starken durchdringenden Geruch des Rohproducts besitzt. Der Kohlenwasserstoff ist sehr entzündlich, brennt mit leuchtend weifser, nicht rufsender Flamme und sein Dampf erzeugt beim Einathmen Gefühllosigkeit; man wendet ihn auch mit Erfolg zum Vertilgen von Motten u. s. w. an.

Wenzell giebt in seiner Abhandlung weder Analysen, noch Dampfdichtebestimmungen und spricht auch keine Ansicht über die Natur des Körpers aus, sondern hebt die sehr in die Augen fallenden Unterschiede in den physikalischen und chemischen Eigenschaften zwischen ihm und den Terpenen hervor. Abieten hat bei 16,5° das spec. Gewicht 0,694, während das des Terbens bei etwa gleicher Temperatur 0,840 ist. Terpentinöl siedet bei 160°, Abieten schon bei 101°; Chlorwasserstoffgas wird von Abieten kaum aufgenommen,

von Terpentinöl dagegen begierig absorbirt; Salpetersäure wirkt bekanntlich auf das letztere sehr heftig ein, während sie das Abieten in der Kälte wenig oder gar nicht anzugreifen scheint.

Es erschien daher sehr wünschenswerth, die nähere Bekanntschaft des merkwürdigen Körpers zu machen und seine chemische Natur zu erforschen.

Seine Eigenschaften machten es höchst wahrscheinlich, dafs er ein Paraffin und zwar seinem Siedepunkt nach Heptan sei. Das Vorkommen des Heptans oder überhaupt eines Paraffins statt Terpentinöl im Pflanzenreich ist bis jetzt nicht beobachtet worden. Die einzigen natürlichen Quellen für Heptan waren bis jetzt Petroleum und einige der fossilen Fischöle von Grönland, der Schweiz und anderen Orten. Ferner kommt es bekanntlich reichlich in Menhadenöl und den Producten der trockenen Destillation von Cannelkohle und bituminösem Schiefer vor. Herr H. B. Brady F. R. S. war so freundlich, mir durch Herrn Dr. Squibb in New-York etwa zwei Gallonen Abieten von Herrn Wenzell zu verschaffen. Das rohe Oel war fast farblos und besafs den starken anhaftenden Geruch von Orangenöl. Es fing etwas unter 100° an zu kochen, und der gröfsere Theil destillirte unter 101° über; der Rückstand war etwas dunkler und hinterliefs beim Verdunsten eine geringe Menge einer harzartigen Masse von brauner Farbe, welche den eigenthümlichen Geruch der Flüssigkeit in erhöhtem Mafse besafs. Der Schlufs lag daher nahe, dafs der Geruch des rohen Oels gröfstentheils von dem in Lösung befindlichen Harze herrühre, welche Voraussetzung sich in der weiteren Untersuchung bestätigte. Als das Oel eine Zeitlang mit Schwefelsäure geschüttelt wurde, färbte sich die letztere braun und das Oel verlor nun nach der Destillation seinen Orangengeruch.

Zwei Bestimmungen seines Siedepunkts vermittelst eines Thermometers, welches 0,01° C. angab, gaben 98,27° bei 755,6 MM.

atmosphärischem Druck und 97,93° bei 746,9 MM. atmosphärischem Druck.

Die Quecksilbersäule war jedesmal vollständig vom Dampfe umhüllt und der Barometerstand wurde corrigirt und auf 0° reducirt.

Nimmt man den bekannten Ausdruck :

$$T = t + 0{,}0375\ (b - 760),$$

worin t der beobachtete Siedepunkt und b der Barometerstand, als richtig an, so ergiebt sich der Siedepunkt T unter Normaldruck in den oben genannten Fällen zu :

I.	98,43°
II.	98,42°.

Die erste Bestimmung wurde mit etwa 3 Liter der Flüssigkeit, die zweite mit etwa 250 CC. derselben gemacht, nachdem sie zum zweiten Mal mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure behandelt worden war. In beiden Fällen blieb der Siedepunkt ebenso constant, wie der des destillirten Wassers.

Aus $7^1/_2$ Liter des rohen Oels erhielt ich 7 Liter der reinen Verbindung.

Die folgenden Analysen beweisen, dafs Abieten wirklich Heptan ist.

I. 0,3500 Grm. Kohlenwasserstoff gaben 1,0754 CO_2 und 0,5050 H_2O.

II. 0,3000 Grm. Kohlenwasserstoff gaben 0,9215 CO_2 und 0,4336 H_2O.

	Berechnet für C_7H_{16}	Gefunden I.	Gefunden II.
C	83,97	83,85	83,78
H	16,03	16,03	16,06
	100,00	99,88	99,84.

Zwei Bestimmungen seiner Dampfdichte wurden in einer veränderten Form des Hofmann'schen Apparats ausgeführt und lieferten folgende Resultate *) :

*) Der hier erwähnte Apparat läfst die Bestimmung der Dampfdichte eben so genau, als die irgend einer anderen physikalischen Constante zu. Er wurde schon früher construirt, zum Zweck die Reinheit von Flüssigkeiten zu controliren, welche bei einer Untersuchung über ihre Ausdehnung durch Wärme benutzt wurden.

I.	Gewicht der Flüssigkeit	144,5 Mgrm.
	Vol. d. Dampfes nach Corr. für d. Ausd. des Glases, Meniscus u. s. w.	90,89 CC.
	Temperatur des Dampfes	99,90° C.
	Barometerstand (corrigirt und reducirt) . . .	757,6 MM.
	Quecksilbersäule in der Röhre (reducirt) . .	387,8 MM.
II.	Gewicht der Flüssigkeit	76,9 Mgrm.
	Volum des Dampfes wie oben corrigirt . .	69,77 CC.
	Temperatur	99,60° C.
	Barometerstand	749,0 MM.
	Quecksilbersäule	493,4 MM.

	Berechnet für C_7H_{16}	Gefunden I.	Gefunden II.
Dampfdichte	49,90	50,07	49,94.

Der Besitz einer so grofsen Menge vollständig reinen Heptans lud mich zum Studium einiger seiner physikalischen Eigenschaften ein.

Specifisches Gewicht. — Die Bestimmung desselben gab folgende Resultate, mit Wasser von derselben Temperatur verglichen :

0,68848 bei 14,98°
0,68855 „ 14,87°
0,68858 „ 14,87°.

Die Wägungen wurden nach der Schwingungsmethode ausgeführt und die Gewichte auf den luftleeren Raum reducirt. Corrigirt man diese Resultate mittelst Rosetti's Tabelle für die Ausdehnung des Wassers und der weiter unten angegebenen Formel für die Ausdehnung des Heptans durch Wärme, so erhält man als specifisches Gewicht bei 0° mit Wasser von 0° verglichen in der obigen Reihenfolge :

0,70057
0,70055
0,70058

oder als Mittel 0,70057.

Ausdehnung durch Wärme. — Dieselbe wurde dadurch bestimmt, dafs der Kohlenwasserstoff in calibrirten und graduirten Dilatometern erwärmt wurde, nachdem sein Volum

bei 0° durch Eintauchen des Dilatometers in schmelzenden Schnee bestimmt worden war.

Das Dilatometer wurde in ein grofses, mehrere Liter haltendes Kupfergefäfs, dessen Seiten aus Spiegelglas bestehen, eingesenkt und das im Bad enthaltene Wasser durch einen Rührer, welcher mit einer hydraulischen Maschine getrieben wurde, in fortwährender Bewegung erhalten und durch Dampf erwärmt.

Die erste Beobachtungsreihe lieferte folgende Resultate :

Temperatur *)	Beobachtetes Volum	Berechnetes Volum	Temperatur	Beobachtetes Volum	Berechnetes Volum
0,00	3290,1	3290,4	53,71	3516,3	3516,9
9,04	3326,1	3326,0	62,80	3560,1	3559,9
17,27	3359,2	3359,1	72,12	3606,2	3605,7
26,96	3398,9	3399,1	80,68	3649,5	3649,5
35,55	3435,9	3435,7	87,32	3684,2	3684,6
44,96	3477,2	3477,1	93,70	3719,9	3719,4.

Aus diesen Resultaten leitet sich die Formel :

$$3290{,}361 + 3{,}895352\,t + 0{,}00432087\,t^2 + 0{,}00003183\,t^3$$

ab, mit welcher die in der dritten Columne enthaltenen Zahlen berechnet wurden.

Die zweite Reihe wurde mit einem anderen Dilatometer gemacht und lieferte folgende Resultate :

Temperatur	Beobachtetes Volum	Berechnetes Volum	Temperatur	Beobachtetes Volum	Berechnetes Volum
0,00	2879,6	2879,3	26,97	2974,2	2974,5
9,04	2910,5	2910,6	35,54	3006,4	3006,2
17,27	2939,3	2939,5	44,96	3042,3	3042,3

*) Obige Temperaturen sind in Graden des Luftthermometers ausgedrückt, um sie in Uebereinstimmung mit meinen anderen Beobachtungen über Ausdehnung durch Wärme zu bringen. Die Thermometerablesungen wurden nach der aus Regnault's und Recknagel's Vergleichungen des Luft- und Quecksilberthermometers zusammengestellten Tabelle umgerechnet (Wüllner's Lehrbuch der Physik).

Temperatur	Beobachtetes Volum	Berechnetes Volum	Temperatur	Beobachtetes Volum	Berechnetes Volum
53,71	3076,4	3077,0	80,68	3193,6	3193,2
62,81	3114,5	3114,5	87,27	3223,8	3224,1
72,13	3155,2	3154,7	93,71	3255,3	3255,4.

Diese Zahlen führen zu dem Ausdruck:

$$2879,302 + 3,432882\ t + 0,00247831\ t^2 + 0,00003964\ t^3,$$

nach welchem die Zahlen der dritten Columne obiger Tabelle berechnet wurden.

Dividirt man sämmtliche Coëfficienten durch die erste Zahl eines jeden der beiden Ausdrücke und bringt Correctionen für die Ausdehnung des Glases der Instrumente an (0,00002130 für 1^0 in Reihe I und 0,00002303 in Reihe II), so werden die Formeln zu:

I. $1 + 0,00120517\ t + 0,00000133841\ t^2 + 0,000000009701\ t^3.$

II. $1 + 0,00121529\ t + 0,00000088819\ t^2 + 0,000000013787\ t^3.$

Im Mittel ergiebt sich die Formel:

$$1 + 0,00121023\ t + 0,0000011183\ t^2 + 0,00000001174\ t^3,$$

nach der die folgende Tabelle berechnet wurde, welche die relativen Volume des Heptans von Pinus Sabiniana für je 5^0 zwischen 0 und 100^0 angiebt:

Temperatur	Volum	Unterschied	Temperatur	Volum	Unterschied
0	100000		55	107188	712
5	100608	608	60	107916	728
10	101222	614	65	108659	743
15	101844	622	70	109420	761
20	102474	630	75	110198	778
25	103114	640	80	110995	797
30	103763	649	85	111812	817
35	104423	660	90	112650	838
40	105094	671	95	113509	859
45	105778	684	100	114390	881.
50	106476	698			

Das Volum beim Siedepunkt der Flüssigkeit, $98^0,43$, ist 1,14111, woraus sich als specifisches Gewicht bei dieser Tem-

peratur die Zahl 0,61393 und aus dieser das specifische Volum des Heptans zu 162,54 berechnet, während die Kopp'schen Werthe (C = 11, H = 5,5) zu der Zahl 165 führen.

Brechungsindex. — John Watts war so freundlich, im physikalischen Laboratorium von Owens College eine Reihe von sorgfältigen Beobachtungen über den Brechungsindex des Heptans mit dem Horizontalgoniometer von Elliot auszuführen.

Fünf übereinstimmende Bestimmungen ergaben im Mittel für den Winkel des Prismas:

$$\varphi = 59^{0}12'20''.$$

Fünf andere Bestimmungen des kleinsten Abweichungswinkels ergaben:

$$\delta = 27^{0}21'44''.$$

Als Lichtquelle diente Natriumlicht und die Temperatur der Flüssigkeit war $17^{0},6$.

Führt man obige Zahlen in die bekannte Formel:

$$\mu = \frac{\sin {}^{1}/_{2}\,(\delta + \varphi)}{\sin {}^{1}/_{2}\,\varphi}$$

ein, so ergiebt sich als Brechungsindex für *D* die Zahl 1,3879.

Das specifische Brechungsvermögen $\frac{\mu - 1}{d}$, worin *d* das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei $17^{0},6$, ist 0,565, so dafs das moleculare Brechungsvermögen 56,4 ist und mit der berechneten Zahl 55,8 (nach Landolt's Werthen: C = 5, H = 1,3) nahe übereinstimmt.

Verhalten gegen das polarisirte Licht. — Bekanntlich sind fast alle Terpene optisch wirksam, weshalb es interessant erschien, das Verhalten des Heptans von Pinus Sabiniana gegen polarisirtes Licht zu untersuchen. Mein Freund J. H. Poynting hatte die Güte, mit einem dem physiologischen Laboratorium von Owens College angehörigen Laurent'schen Polarimeter eine Anzahl von Beobachtungen darüber zu machen. Dieselben scheinen anzudeuten, dafs das Heptan die Polarisationsebene,

obgleich nur wenig, nach rechts dreht, denn eine 200 MM. lange Säule gab ein Drehungsvermögen von + 6′9″.

Die Geringfügigkeit dieser Zahl liefs es jedoch wahrscheinlich erscheinen, dafs dem Kohlenwasserstoff noch etwas Harz oder ein Terpen anhaftete, weshalb er wiederholt mit einem Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure Tage lang geschüttelt wurde. Die Säuren blieben jedoch vollständig farblos und der Kohlenwasserstoff zeigte nach der Rectification genau dasselbe Drehungsvermögen wie zuvor. — Ich glaube jedoch sicher, dafs das rohe Abietin ein optisch actives Terpen enthält, obwohl keinesfalls mehr als 0,5 Procent. Der bei der Destillation des rohen Oeles hinterbleibende Rückstand kochte zwischen 140° und 160° und zeigte ein Drehungsvermögen von — 12°23′5″, wobei zu bemerken ist, dafs diese Flüssigkeit nicht mit Säuren behandelt worden war. Das Harz zeigte selbst in alkoholischer Lösung keine optische Wirksamkeit.

Zähigkeit. — Die Capillartranspiration des Heptans von Pinus Sabiniana wurde nach einer Methode bestimmt, die im Princip mit der von Poiseuille, Graham und Anderen angewandten identisch ist und darin besteht, dafs man die Zeit beobachtet, welche ein bestimmter Raumtheil der Flüssigkeit bei einer gewissen Temperatur und unter gleichem Drucke nöthig hat, um durch eine cylindrische Capillarröhre von bekannten Dimensionen zu fliefsen. Die angewandte Capillarröhre war 85,4 MM. lang, hatte einen inneren Durchmesser von 0,2105 MM. und war rechtwinkelig an das untere Ende eines pipettenförmigen Gefäfses angeschmolzen, welches zwischen zwei auf die obere und untere Röhre geätzten Marken 14,7755 CC. hielt. Das offene Ende des Haarröhrchens stand mit einer Vorlage in Verbindung und der Apparat war so zusammengestellt, dafs man ihn vollständig in ein grofses Bad bringen konnte, dessen Seiten aus Spiegelglas bestanden und

das einige Gallonen Wasser enthielt. Die Temperatur des Wassers konnte auf irgend einen beliebigen Punkt unter 100° gebracht werden, indem eine auf der Seite angekittete Schlange aus Kupferrohr, durch die Wasser circulirte, erhitzt wurde. Das Wasser im Bade wurde mit von einer hydraulischen Maschine getriebenen Rührern in fortwährender Bewegung erhalten und seine Temperatur an einem Thermometer abgelesen, das noch 0°,01 C. anzeigte. Der Kohlenwasserstoff wurde mit einer Luftpumpe in das Gefäfs gesaugt und sobald er die Temperatur des Bades angenommen hatte durch die Capillare geprefst, indem man den Druck einer abgesperrten Luftmenge darauf einwirken liefs, welcher vermittelst einer constanten Wassersäule nahezu gleichförmig erhalten wurde und einem Drucke von 111,2 MM. Quecksilber entsprach. Zugleich wurde mit einem Teleskop beobachtet, wann die Oberfläche der Flüssigkeit die beiden Marken passirte und die Zeit auf einem Chronometer abgelesen.

Dieser Apparat ist von John Muir, einem Studirenden im Laboratorium des Yorkshire College of Science, zur Bestimmung des Zähigkeitscoëfficienten verschiedener Flüssigkeiten benutzt worden. Seine ausführliche Beschreibung und die Resultate seiner Versuche sollen nächstens veröffentlicht werden. Zwei unabhängige Reihen von Beobachtungen gaben für Heptan folgende Resultate :

I. Reihe.				*II. Reihe.*			
Temp.	Zeit in Secunden	V	η	Temp.	Zeit in Secunden	V	η
6,72°	931,7	7313	0,005268	7,09°	845,0	8064	0,004777
10,27°	794,3	8579	0,004490	10,31°	792,9	8594	0,004482
15,31°	749,3	9094	0,004236	15,30°	749,3	9094	0,004236
20,05°	710,9	9585	0,004019	20,15°	713,0	9557	0,004031
25,06°	673,8	10113	0,003810	25,09°	673,6	10116	0,003808
29,95°	642,9	10599	0,003635	30,06°	639,6	10654	0,003616
35,07°	611,1	11151	0,003454	35,03°	611,6	11141	0,003457
40,16°	582,2	11704	0,003292	39,16°	585,2	11645	0,003309
44,75°	560,4	12159	0,003168	45,37°	555,7	12262	0,003142
49,70°	534,7	12745	0,003023	49,30°	538,0	12666	0,003042
54,84°	512,0	13309	0,002895				

Die Durchlaufzeiten sind für geringe Unregelmäfsigkeiten im Drucke (die jedoch 0,4 MM. Quecksilber nie überstiegen), sowie für die Veränderungen corrigirt, welche das Gefäfs und die Capillare beim Erwärmen erlitten. Bezeichnet man mit Q das Volum der Flüssigkeit, welches in der Zeitspanne t durch die Röhre fliefst, mit N den Druck in Millimetern Wasser, unter welchem sie durchgetrieben wird; mit l die Länge der Röhre und mit r ihren Radius in Millimetern, so giebt die Formel :

$$V = \frac{Q \cdot l}{t\ p\ r^4}$$

das Volum V in Cubikmillimetern an, das in einer Secunde durch eine 1 MM. lange Röhre von 1 MM. Radius und unter einem Drucke von einer 1 MM. hohen Wassersäule fliefst, wenn man annimmt, dafs Poiseuille's Gesetz unter diesen Umständen anwendbar ist. Die Zähigkeitscoëfficienten (η) von Heptan werden direct aus den Werthen von V in absolutem Mafse durch folgende Formel erhalten :

$$\eta = \frac{\pi \cdot 98{,}1}{8\ V}.$$

Die in der letzten Columne obiger Tabellen angegebenen Zahlen sind hiermit berechnet worden. Die diese Mittheilung begleitende Zeichnung (Tafel I, Figur 4) giebt die graphische Darstellung dieser Resultate. Es ergiebt sich daraus, dafs die Zähigkeit zwischen 8⁰ und 10⁰ plötzlich abnimmt, worauf die Abnahme eine sehr regelmäfsige wird und sich durch den Ausdruck :

$$\eta = a + bt + ct^2$$

darstellen läfst.

Vereinigt man alle Beobachtungen, welche über 15⁰ angestellt wurden, mit Hülfe von Bedingungsgleichungen, so ergiebt sich die Formel :

$$\eta = 0{,}005003 - 0{,}00005501\ t + 0{,}0000003061\ t^2.$$

Dieselbe lieferte Werthe, welche mit den beobachteten Zahlen nahe übereinstimmen, wie folgende Tabelle zeigt.

t^0	η Beobachtet	Berechnet	Unterschied	t^0	η Beobachtet	Berechnet	Unterschied
15,31°	0,004236	0,004233	0,000003	39,66°	0,003300	0,003303	0,000003
20,10°	0,004025	0,004021	0,000004	45,06°	0,003155	0,003145	0,000010
25,07°	0,003809	0,003816	0,000007	49,50°	0,003032	0,003031	0,000001
30,01°	0,003625	0,003628	0,000003	54,84°	0,002895	0,002907	0,000012
35,05°	0,003456	0,003451	0,000005	98,43°	—	0,002554	—

Die Oberflächenspannung des Heptans wurde durch Beobachtung der Höhe, zu welcher der Kohlenwasserstoff in einer cylindrischen Capillarröhre von bekanntem Durchmesser steigt, sowie durch Messung einer Luftblase, die man unter eine in die Flüssigkeit eingetauchte und mit ihrem Niveau parallele Glastafel brachte, berechnet. Eine ausführliche Beschreibung des ersteren Apparats wird in einer Mittheilung gegeben werden, welche die Resultate einer ausgedehnten Reihe von Beobachtungen über die Spannung der Oberfläche von Flüssigkeiten mit besonderer Rücksicht auf ihre chemischen Beziehungen enthalten soll. Die Messungen wurden mit Hülfe eines Kathetometers ausgeführt; jedes Resultat ist das Mittel von sechs bis acht Beobachtungen.

Durchmesser der Röhre = 0,2531 MM.

Höhe der Säule von dem äufseren Niveau der Flüssigkeit bis zum niedrigsten Punkt des Meniscus in der Capillarröhre gemessen.

Temperatur	Beobachtet	Berechnet	Unterschied
7,0	49,62	49,76	+ 0,14
15,6	48,36	48,20	— 0,16
23,8	46,70	46,71	+ 0,01
30,2	45,58	45,54	— 0,04
38,4	43,99	44,05	+ 0,06
45,5	42,72	42,76	+ 0,04
54,6	41,12	41,11	— 0,01
60,4	40,10	40,05	— 0,05
69,5	38,44	38,39	— 0,05
76,8	36,99	37,07	+ 0,08

Eür die Ausdehnung der Röhre durch Wärme wurde keine Correction angebracht, da ein Temperaturunterschied von 100° noch nicht die vierte Decimalstelle des Werthes des Durchmessers beeinflussen konnte.

Die Methode der kleinsten Quadrate ergiebt, dafs die Höhe der Flüssigkeit in der Capillarröhre genau aus folgender Gleichung resultirt :

$$h = 51{,}032 - 0{,}1818\ t.$$

Die daraus berechneten Werthe sind in der Tabelle in der dritten Columne angegeben. Jene Formel wird für den Fall einer Röhre von 1 MM. Radius zu :

$$H = 6{,}4581 - 0{,}0230067\ t.$$

Betrachtet man die Capillaritätsconstante (a) als die Hälfte des Gewichtes in Milligrammen einer Flüssigkeitssäule, deren Basis einen Flächeninhalt von einem Quadratmillimeter hat und deren Höhe der einer Flüssigkeitssäule in einer Röhre von 1 MM. Radius gleichkommt, so erhält man :

$$a = \frac{H\,S}{2},$$

worin S = dem spec. Gewicht der Flüssigkeit. Für Heptan wird die Formel :

$$a = \frac{6{,}4581 \times 0{,}70057}{2} = 2{,}2621 \text{ Mgrm.}$$

Vernachlässigt man den Randwinkel, welcher nach den mit der Luftblase gemachten Beobachtungen nicht weit von 180° abweicht, so wird die Oberflächenspannung in C. G. S. Einheiten bei 0° ausgedrückt :

$$T = 2{,}2621 \times 9{,}81 = 22{,}19$$

und ihre Beziehung zur Temperatur läfst sich durch die Formel darstellen :

$$T = 22{,}19\ (1 - 0{,}003563\ t).$$

Die Beobachtungen mit der Luftblase wurden im Ganzen in der von Quincke *) beschriebenen Weise ausgeführt. Ein

*) Poggendorf's Annalen **139**, 1.

viereckiger Glastrog von $2^1/_2$ Zoll Breite, 3 Zoll Länge und 1 Zoll Tiefe, der aus ebenen und parallelen Glastafeln zusammengesetzt war, wurde horizontal gestellt, mit Heptan gefüllt und die horizontale Lage mit dem Kathetometer bestätigt. Dann tauchte man eine Glastafel einige Millimeter tief in die Flüssigkeit und stellte sie sorgfältig mit der Oberfläche parallel. Mit einem gebogenen Haarröhrchen wurde dann eine Luftblase von 30 MM. Durchmesser unter die Platte geblasen und ihre Tiefe K, sowie die des Punktes, auf welchem ihre Tangentialebene senkrecht stand, k, mit dem Kathetometer bestimmt.

Der Werth in C. G. S. Einheiten der Oberflächenspannung wird durch die Formel gegeben :

$$T = \frac{1}{2} (K - k)^2 gS.$$

In der ersten Reihe von Beobachtungen wurden zehn Werthe für K und k abgelesen :

$$K = 3{,}622 \text{ MM.} \qquad k = 1{,}088,$$

$$g = 9{,}81 \quad „ \qquad S \text{ bei } 15^0 = 0{,}6882,$$

$$T = 21{,}80.$$

In der zweiten Reihe wurden K und k an einer anderen Blase fünfmal abgelesen. Die Temperatur war 10^0.

$$K = 3{,}452 \text{ MM.} \qquad k = 0{,}960,$$

$$S = 0{,}6922, \text{ woraus } T = 21{,}12.$$

Diese Zahlen stimmen mit den von der Höhe der Flüssigkeiten in der Capillarröhre berechneten sehr gut überein.

Die Art der Messung ist jedoch kaum genau genug, um einen ganz zuverlässigen Werth für den Randwinkel zu liefern. Der letztere ergiebt sich aus der Formel :

$$\cos \vartheta = \frac{K^2}{(K - k)^2} - 1.$$

Alle Beobachtungen zusammengenommen ergaben für den Randwinkel des Heptans 167^0. Es ist bemerkenswerth, dafs das Heptan von *Pinus Sabiniana* unter allen bis jetzt gemessenen Flüssigkeiten die kleinste Oberflächenspannung besitzt.

Da dieselbe bei einer Flüssigkeit gänzlich verschwindet, wenn der kritische Punkt oder die Temperatur, bei welcher die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes eintritt, erreicht wird, so giebt uns der Ausdruck 1 — 0,003563 t einen annähernden Werth für den kritischen Punkt des Heptans, unter der Annahme, dafs die Capillarität bei höherer Temperatur ebenfalls übereinstimmend mit obiger abnimmt. Der kritische Punkt des Heptans berechnet sich daraus zu 281°.

Ob das Heptan von Pinus Sabiniana mit dem bei etwa derselben Temperatur siedenden, aus Petroleum, bituminösem Schiefer u. s. w. erhaltenen identisch ist, ist noch festzustellen. Es erscheint sogar aus verschiedenen Gründen wahrscheinlich, dafs diese Kohlenwasserstoffe isomer sind.

So hat Schorlemmer, welcher mir eine Anzahl organischer Präparate zur Bestimmung gewisser ihrer physikalischen Constanten zur Verfügung gestellt hat, mir im Mai 1874 normales Heptan aus Petroleum geschickt, welches er möglichst von dem bei 90° siedendem Isoheptan befreit hatte. Ich fand, dafs es constant zwischen 98,1° und 99,1° unter einem Druck von 765 MM. siedet und bei 0° mit Wasser von 4° verglichen das spec. Gewicht 0,7299 hat. Im Mai 1877 gab er mir eine zweite Probe desselben Kohlenwasserstoffs, den er mit besonderer Sorgfalt gereinigt hatte. Ich fand, dafs derselbe bei einem Barometerstand von 750,3 MM. zwischen 98,1° und 98,6° siedet.

Die Bestimmung seiner Dampfdichte gab folgende Zahlen :

Gewicht des angewandten Kohlenwasserstoffs	150,7 Mgrm.
Volum des Dampfes	91,28 CC.
Temperatur	99,8°.
Druck	381,3 MM.

Berechnet	Beobachtet
49,9	50,1.

Zwei Bestimmungen seines specifischen Gewichtes, mit Wasser von 4^0 verglichen, ergaben :

I. 0,7301,

II. 0,7301.

Diese Zahlen stimmen völlig mit den früheren überein, sind aber viel höher, als die des Heptans von *Pinus Sabiniana*, welches das spec. Gewicht 0,70057 hat.

Dagegen hat das letztere genau dasselbe specifische Gewicht, wie das aus Azelaïnsäure durch Erhitzen mit Aetzbaryt gewonnene. Dale fand, dafs letzteres bei 98 bis 99^0 siedet und bei 17,5^0 das specifische Gewicht 0,6851 hat, und Schorlemmer, welcher denselben Körper in gröfserer Menge darstellte, bestimmte es zu 0,6840 bei 20,5^0. Reducirt man diese Beobachtungen vermittelst der schon angegebenen Formel auf 0^0, so erhält man :

I. 0,6992,

II. 0,7000.

Sollte das Heptan aus Azelaïnsäure mit dem im Petroleum enthaltenen identisch sein, wie diefs Schorlemmer für wahrscheinlich hält, so ist der Unterschied in ihrem specifischen Gewicht gegenwärtig unerklärlich.

Wir sind gegenwärtig in einer gemeinschaftlichen Untersuchung der chemischen Constitution des Heptans von Pinus Sabiniana begriffen, durch welche diese Frage wohl weitere Aufklärung erhalten wird.

Ueber die Derivate des Isodurols;

von *Max Bielefeldt.*

Erste Mittheilung.

(Eingelaufen den 16. Juni 1879.)

(Mitgetheilt von Paul Jannasch.)

Auf Veranlassung und unter Leitung des Referenten hat Herr Bielefeldt das ausführliche Studium des Isodurols *) begonnen. Herr Bielefeldt untersuchte specieller die Monosulfosäure des Kohlenwasserstoffs und deren Salze, sowie die beim Kochen von Isodurol mit verdünnter Salpetersäure entstehenden Oxydationsproducte. Die hauptsächlichsten Resultate seiner Arbeit bilden den Inhalt der folgenden Mittheilung.

Darstellung des Isodurols. — Verfährt man genau nach der schon früher **) beschriebenen Methode (Erhitzung von 25 Grm. Monobrommesitylen, 40 Grm. Jodmethyl und 14 Grm. Natrium im Paraffinbade am aufrechten Kühler unter Quecksilberverschlufs bis auf 180°), so erzielt man recht zufriedenstellende Ausbeuten. Benzol als Lösungs- und Verdünnungsmittel nimmt man möglichst wenig (nicht über 25 Grm.), es verzögert sich sonst der Eintritt der Reaction zu lange; bei guter Kühlung und langem weitem Kühlrohr empfiehlt es sich ferner, die Temperatur rasch auf 180 bis 200° zu steigern,

---

*) Zur bequemeren Benennung der Derivate des Kohlenwasserstoffs wählte ich für das von mir vor vier Jahren aus Brommesitylen, Jodmethyl und Natrium dargestellte flüssige Tetramethylbenzol den Namen Isodurol. *J.*

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 8, 355.

um den Angriff des Natriums zu beschleunigen; nach der vollendeten Einwirkung des letzteren erhitzt man noch eine Stunde. Die weitere Reindarstellung des Kohlenwasserstoffs geschieht nach den bekannten Methoden. Nach obigem Verfahren kann man sich leicht aus 500 Grm. Mesitylen 100 bis 150 Grm. reines Isodurol, frei von Isomeren, darstellen. — Da ich wiederholt gröfsere Mengen von Isodurol unter Händen hatte (bis 150 Grm.), so bot sich mir Gelegenheit, den Siedepunkt desselben genauer zu controliren, als diefs früher von Jannasch bei der ersten, nur aus einigen Grammen bestehenden Menge geschehen konnte; derselbe liegt bei 195 bis 197°, also etwas höher als damals angegeben wurde (192 bis 194°) und auch höher als der des Durols *).

Isodurolsulfosäure **). — Dieselbe entsteht beim anhaltenden Schütteln von Isodurol mit dem doppelten Volum rauchender Schwefelsäure; der Kohlenwasserstoff vereinigt sich leicht damit unter Erwärmung; man befördert die Reaction durch zeitweiliges Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade. — Die freie Säure wurde isolirt durch Fällen der

---

*) Gifsmann fand den Siedepunkt des Durols bei 191° (vgl. dessen Inauguraldissertation über die Einwirkung starker Oxydationsmittel auf Durol, Göttingen 1875, E. A. Huth, S. 12 und 13). — Das ganz kürzlich (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12**, 329) von Ador und Rilliet nach einer neuen Methode neben einer Menge anderer Benzolkohlenwasserstoffe dargestellte Durol siedete bei 193 bis 195°; ich besitze leider momentan keine gröfsere Menge Durol, um sofort einen Siedepunktscontrolversuch damit ausführen zu können, gedenke aber diefs gelegentlich nachzuholen. In der ersten Abhandlung über Durol (Fittig und Jannasch, Zeitschrift für Chemie N. F. **6**, 161) ist der Siedepunkt 189 bis 191° angegeben. *J.*

**) Ueber die noch nicht dargestellte isomere Durolsulfosäure wird später einer meiner Schüler Mittheilungen machen. *J.*

wässerigen Lösung ihres Bleisalzes mit Schwefelwasserstoffgas, starkes Einengen des Filtrats und Stehenlassen über concentrirter Schwefelsäure, wobei die Säure zu einer aus Blättern oder Tafeln bestehenden festen Krystallmasse erstarrt, welche an der Luft nicht zerfliefst. Die Krystalle schmelzen etwas unter 100° in ihrem Krystallwasser; auf eine Bestimmung des Wassers mufste verzichtet werden, da sich die Isodurolsulfosäure vor dem völligen Entweichen desselben schon bräunt und deutlich nach freiwerdendem Kohlenwasserstoff riecht. Bemerkenswerth erscheint es, dafs mehrere der von mir studirten Salze (das Baryum-, Kupfer- und Bleisalz) sich bei einer verhältnifsmäfsig niedrigen Temperatur (120 bis 130°) bereits zersetzten, während eine Anzahl anderer bei ihren Wassergehaltsbestimmungen ohne Gefahr der Verkohlung bis auf 150° erhitzt werden konnten; zu letzteren gehörten das Kalium-, Calcium-, Strontium- und Kobaltsalz; das Natriumsalz war bei 180° noch beständig.

Salze der Isodurolsulfosäure :

1) *Bleisalz,* $(C_6H[CH_3]_4SO_2O)_2Pb, 3 H_2O$. — Es krystallisirt in schönen breiten Nadeln, welche Perlmutterglanz besitzen. Die wässerige Lösung des Salzes reagirt sauer.

0,4201 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,1824 $PbSO_4$ = 29,65 pC. Pb; ber. 30,13 pC.

2) Das *Kupfersalz,* $(C_6H[CH_3]_4SO_2O)_2Cu$, krystallisirt wasserfrei in schwach blaugrün gefärbten Nadeln mit lebhaftem Perlmutterglanz.

0,2874 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,0480 CuO = 13,32 pC. Cu; ber. 12,95 pC.

3) Das *Silbersalz,* aus der freien Säure durch Erhitzen mit kohlensaurem Silber erhalten, krystallisirt in Form von kleinen harten durchsichtigen rhombischen Tafeln. Die Lösung

färbt sich beim Eindampfen dunkel und setzt kleine Mengen Silberoxyd ab.

4) Das *Baryumsalz*, $(C_6H[CH_3]_4SO_2O)_2Ba$, krystallisirt wasserfrei, in Nadelaggregaten.

0,2900 Grm. lufttrocken gaben 0,1200 $BaSO_4$ = 24,31 pC. Ba; ber. 24,33 pC.

5) Das *Strontiumsalz*, $(C_6H[CH_3]_4SO_2O)_2Sr$, 9 H_2O, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern.

0,2163 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 140° 0,0536 Grm. = 24,78 pC. Wasser; ber. 23,98 pC.

0,1930 Grm. Trockensubstanz gaben 0,0688 $SrSO_4$ = 16,92 pC. Sr; ber. 17,03 pC.

6) Das *Calciumsalz*, $(C_6H[CH_3]_4SO_2O)_2Ca$, 3 H_2O, krystallisirt in büschelförmig aneinander gereihten Nadeln.

0,2002 Grm. lufttrocken verloren bei 140° 0,0202 Grm. = 10,08 pC. Wasser; ber. 10,38 pC.

0,1800 Grm. Trockensubstanz gaben 0,0522 $CaSO_4$ = 8,50 pC. Ca; ber. 8,58 pC.

7) *Kaliumsalz*, $C_6H(CH_3)_4SO_2 . OK$, H_2O. — Dasselbe krystallisirt in langen, wetzsteinförmig zugespitzten Nadeln, welche sich zu breiten atlasglänzenden Blätteraggregaten zusammenlagern.

0,2197 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 150° 0,0151 Wasser ab.

0,2046 Grm. Trockensubstanz gaben 0,0721 K_2SO_4.

0,2505 Grm. lieferten mit einem Gemisch von Soda und Salpeter (8 : 1) im Platintiegel allmälig bis zum Schmelzen erhitzt 0,2128 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}SO_3K$, H_2O	Gefunden
K	15,47	15,78
S	11,84	11,67
H_2O	6,66	6,87.

8) Das *Natriumsalz*, $C_6H(CH_3)_4SO_2 . ONa$, $^1/_2$ H_2O, kry-

stallisirt in rhombischen glänzenden Tafeln. Es ist bedeutend leichter löslich als das Kaliumsalz.

0,2588 Grm. lufttrockenes Salz gaben bei 180 bis 200° 0,0108 Wasser ab = 4,17 pC.; ber. 3,67 pC.

0,2480 Grm. lufttrocken gaben 0,0747 Na_2SO_4 = 9,71 pC. Na; ber. 9,74 pC.

Das *Kobaltsalz*, $(C_6H[CH_3]_4SO_2O)_2Co$, $7^1/_2$ H_2O, bildet glänzende, schwach roth gefärbte vierseitige dünne Tafeln. Beim Erhitzen auf dem Platinblech färbt es sich schön blau und schmilzt schliefslich zu einer dunkelblauen Flüssigkeit.

0,2932 Grm. lufttrocken gaben bei 145° 0,0647 Wasser ab = 22,06 pC.; ber. 21,77 pC.

0,2285 Grm. Trockensubstanz gaben 0,0286 metallisches Kobalt = 12,51 pC.; ber. 12,16 pC.

Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Isodurol.

Beim zweitägigen Kochen von Isodurol mit verdünnter Salpetersäure (1 : $3^1/_2$ oder 1 : 4) erhält man zwei neue Trimethylbenzoësäuren, Homologe der Benzoësäure, welche isomer sind mit der von Jannasch zuerst dargestellten Durylsäure *). — Die Ausbeute an reinem Säuregemisch nach dieser Methode ist leider sehr gering, weil gleichzeitig zu viel Nitroproducte entstehen neben nicht unbeträchtlichen Mengen einer mehrbasischen, bei 300° noch nicht schmelzenden, in länglichen Blättchen sublimirbaren Säure. — Die Isolirung der gebildeten Trimethylbenzoësäuren geschah nach den bekannten Methoden. Beim Amidiren der Säuren mit Zinn und Salzsäure zur Entfernung der letzten Spuren von etwa noch anhaftenden Nitroderivaten schmelzen dieselben zu

*) Zeitschrift für Chemie N. F. 6, 449.

einer öligen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit zusammen.

Beide Säuren entstehen in nahezu gleicher Menge. Zur Reindarstellung der hochschmelzenden α-Isodurylsäure wurde das Säuregemisch mit einem Ueberschufs von Doppelspathpulver längere Zeit gekocht und die Lösung zur Krystallisation verdampft, wobei zuerst das α-isodurylsaure Calcium auskrystallisirt; durch Umkrystallisiren läfst sich dieses Salz sehr leicht absolut rein erhalten. Auch durch Auskochen des Säuregemisches mit den entsprechenden Quantitäten Wasser läfst sich die α-Isodurylsäure rein darstellen, da sie selbst in der Kochhitze nur sehr wenig von Wasser gelöst wird, während sich die niedrig schmelzende β-Isodurylsäure ungleich leichter darin löst.

Die *α-Isodurylsäure* schmilzt bei 215°, sie sublimirt zwischen Uhrschalen erhitzt in zolllangen, schönen glänzenden Nadeln. In kaltem Wasser ist sie so gut wie gar nicht und selbst in kochendem nur sehr wenig löslich; aus einer solchen Lösung krystallisirt die Säure in kleinen mikroskopischen Nadeln; in kaltem Benzol ist sie viel schwerer löslich als in heifsem, aus dieser Lösung krystallisirt sie in treppenförmig aneinander gelagerten Prismen; in Alkohol ist sie verhältnifsmäfsig am leichtesten löslich und scheidet sich daraus in compacten prismatischen Krystallen ab. Als das beste Lösungsmittel für die Säure erwies sich Aether; in der Kälte darin nur wenig löslich, viel löslicher aber in der Wärme, scheidet sie sich aus verdünnteren Lösungen beim freiwilligen Verdunsten an der Luft in grofsen klaren, stark lichtbrechenden monoklinen Krystallen aus.

0,2170 Grm. aus Benzol krystallisirt gaben mit CuO verbrannt 0,5809 CO_2 und 0,1439 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$	Gefunden
C	73,17	73,00
H	7,31	7,36
O	19,52	—
	100,00.	

Die α-Isodurylsäure ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Die dargestellten Salze (das Baryum-, Strontium- und Calciumsalz) der Säure zeigten sich ziemlich leicht löslich im Wasser.

Das *Calciumsalz*, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca, 5H_2O$, bildet glänzende, concentrisch gelagerte, aus feinen Nadeln bestehende Gruppen.

0,2281 Grm. verloren bei 150 bis 170° 0,0441 Wasser und gaben 0,0675 $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca, 5H_2O$	Gefunden
H_2O	19,73	19,33
	$(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca$	
Ca	10,92	10,78.

Das *Baryumsalz*, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba, 4H_2O$, bildet aus kleinen feinen Nadeln zusammengesetzte Haufwerke. Es ist noch etwas löslicher als das Calciumsalz.

0,2377 Grm. verloren bei 150 bis 180° 0,0318 Wasser.

0,2046 Grm. verloren bei 150 bis 190° 0,0279 Wasser und gaben 0,0883 $BaSO_4$ = 0,0519 Ba.

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba, 4H_2O$	Gefunden	
H_2O	13,45	13,37	13,63
	$(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba$		
Ba	29,58	29,37	—

Das *Strontiumsalz*, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Sr, 5H_2O$, krystallisirt in langen feinen, seideglänzenden Nadelbüscheln; es ist ungefähr so löslich wie das Calciumsalz.

0,2893 Grm. lufttrocken verloren bei 160° 0,0519 H_2O und lieferten 0,1056 $SrSO_4$.

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}O_2)_2Sr, 5H_2O$	Gefunden
H_2O	17,87	17,93
	$(C_{10}H_{11}O_2)_2Sr$	
Sr	21,16	21,18.

Die zweite, bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Isodurol entstehende Trimethylbenzoësäure,

die *β-Isodurylsäure*, unterscheidet sich wesentlich in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten von der isomeren *α*-Säure; sie schmilzt viel niedriger, bereits unter heifsem Wasser, ist schon etwas löslich in kaltem, beträchtlich löslicher aber in kochendem Wasser und auch ganz bedeutend leichter löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Alkohol und Petroleumäther, aus welchen Lösungsmitteln sie in Form kleiner oder feiner langer Nadeln krystallisirt. Da ich diese Säure indessen noch nicht in absoluter Reinheit dargestellt habe, so werde ich darüber erst später ausführlichere Angaben machen. Zur Feststellung ihrer Isomerie mit der sicher charakterisirten *α*-Säure wurde das aus einer constant bei 120 bis 123° schmelzenden Säure erhaltene Kalksalz analysirt; es ist leichter löslich als das entsprechende Salz der bei 215° schmelzenden Säure und krystallisirt in concentrischen, aus sehr kleinen lebhaft glänzenden Nädelchen bestehenden Büscheln.

0,2178 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 180° 0,0201 Wasser und gaben 0,0728 $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca, 2H_2O$	Gefunden
H_2O	8,95	9,22
	$(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca$	
Ca	10,92	10,82.

Ueber die wichtigeren Substitutionsproducte des Isodurols wird später eine besondere Abhandlung erscheinen; dargestellt sind bereits die Dinitroverbindung, die Monobromver-

bindung *), welche constant bei 252 bis 254° siedet und in der Kälte vollständig in prachtvollen, perlmutterglänzenden Blättern erstarrt, sowie Bromnitroïsodurol.

Göttingen, im Juni 1879.

*) Monobromdurol bildet grofse, bei 65° schmelzende glänzende Blätter oder Tafelkrystalle (nach Gifsmann, Inauguraldissertation, Göttingen 1875).

Geschlossen den 5. September 1879.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.